



INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK
DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND RAUM-
FAHRT E.V., KÖLN



INSTITUT FÜR THERMODYNAMIK UND
WÄRMETECHNIK
UNIVERSITÄT STUTTGART

DIPLOMARBEIT

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG EINES REAKTORS ZUR THERMOCHEMISCHEN ENERGIESPEICHERUNG FÜR DEN HOCHTEMPERATURBEREICH

CAO / Ca(OH)_2 - REAKTIONSSYSTEM ALS WÄRMESPEICHER
IM HOCHTEMPERATURBEREICH

VERFASSER:

CAND. ING. CHRISTOPH SZCZUKOWSKI

GUTACHTER: PROF. DR. ING. KLAUS SPINDLER

BETREUERIN AM ITW: DIPL. ING. BARBARA METTE

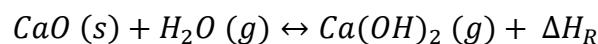
BETREUER AM DLR: DIPL. ING. MATTHIAS SCHMIDT, DR. ING. MARC LINDER

KÖLN, AUGUST 2012

Kurzfassung

Effiziente und kostengünstige thermische Hochtemperaturwärmespeicher sind die Voraussetzung für den wirtschaftlichen Erfolg solarthermischer Kraftwerke und bieten die Möglichkeit, durch eine gezielte Abwärmenutzung die Produktionskosten in industriellen Prozessen zu senken. Thermochemische Wärmespeicher auf Basis von reversiblen Gas - Feststoffreaktionen weisen durch wesentlich höhere Energiespeicherdichten, deutlich geringere Wärmeverluste und einer regelbaren Entladeleistung bedeutende Vorteile gegenüber fühlbaren und latenten Energiespeichern auf. Die Verfügbarkeit unterschiedlicher Reaktionssysteme ermöglicht zudem die Reaktionstemperatur den entsprechenden Prozessbedingungen anzupassen.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Untersuchung der Dehydratisierung von Calciumhydroxid zu Calciumoxid und deren exotherme Rückreaktion:



Aufgrund von Reaktionstemperaturen zwischen 400 °C und 550 °C und einer theoretischen Energiespeicherdichte von bis zu 438 kWh/m³ stellt dieses Reaktionssystem eine vielversprechende Alternative zu Flüssigsalzspeichern für die Anwendung in solarthermischen Kraftwerken dar.

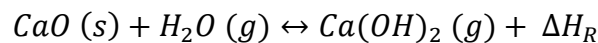
Um die Einsetzbarkeit dieses Reaktionssystems als Wärmespeicher im Technikumsmaßstab zu demonstrieren, wurde am *Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)* eine Versuchsanlage zur thermochemischen Wärmespeicherung auf Basis von reversiblen Gas - Feststoffreaktionen entwickelt.

Diese Arbeit befasst sich mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Testumgebung sowie die experimentelle Untersuchung des Ca(OH)₂/CaO - Speicherreaktors. Anhand der durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass mittels der endothermen Reaktion Wärmeenergie in den Speicher eingebracht und durch die exotherme Rückreaktion wieder freigesetzt werden kann. Somit wurde die Funktion eines thermochemischen Wärmespeichers mit einer Leistung von bis zu 5 kW_{th} erstmals in dieser Größenordnung unter Beweis gestellt. In weiteren Untersuchungen zeichnete sich das System durch eine gute Regelbarkeit zwischen Nenn- und Maximallast aus. Zusätzlich konnte zwischen der Be- und Entladung des Speichers durch die Variation von Temperatur und Druck des gasförmigen Reaktionspartners eine Wärmetransformation auf ein höheres Temperaturniveau durchgeführt werden.

Abstract

Efficient thermal energy storage systems for high temperatures at reasonable costs are essential for the economic success of concentrated solar power and can lower production cost through the recovery of waste heat in industrial processes. The thermochemical storage of heat using gas - solid reactions offers several advantages compared to conventional sensible and latent storage methods: storage densities are higher, thermal losses are minimal and the power level can be decoupled from the capacity of the storage tank. Additionally, application of different reaction systems offers the possibility to adapt the storage temperatures to the respective process needs.

Due to the good availability at low cost and its favourable temperature range, previous work at *DLR* focused on the reversible dissociation reaction of calcium hydroxide:



Due to reaction temperatures between 400 °C and 550 °C and a theoretical energy density up to 438 kWh/m³ this reaction system represents a highly promising alternative to molten salt storage tanks for use in solar thermal power plants.

To demonstrate the applicability of this reaction system to store heat in a technical relevant scale, the Institute of *Technical Thermodynamics* at the *German Aerospace Center (DLR)* developed a multifunctional test bench for thermochemical heat storage based on reversible gas - solid reactions.

Within the scope of this thesis the construction and commissioning of the test environment and the experimental investigation of the Ca(OH)₂/CaO - storage reactor was carried out. Introduced by the endothermic reaction heat energy was stored and released through the exothermic back reaction. Thus, the function of thermochemical heat storage with a power output of up to 5 kW_{th} was first demonstrated at this scale. The systems power output could be controlled between nominal and maximum load. Additionally, due to the variation of temperature and pressure of the gaseous reactant a heat transformation was carried out. Thus, the storage system is able to supply heat at higher temperatures than the necessary charging temperatures.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind, die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war, dass die Arbeit weder vollständig noch in Teilen bereits veröffentlicht wurde und das elektronische Exemplar mit den anderen (ausgedruckten) Exemplaren übereinstimmt.

Köln, den 31.08.2012

Aufgabenstellung



Diplomarbeit für Herrn cand. tema. Christoph Szczukowski

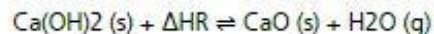
„Experimentelle Untersuchung eines Reaktors zur thermochemischen Wärmespeicherung für den Hochtemperaturbereich“

Motivation:

Thermische Energiespeicher kommen in Kraftwerken, solarthermischen Prozessen und in der industriellen Abwärmenutzung zur Anwendung und liefern einen essenziellen Beitrag zur Energieeinsparung, Ressourcenschonung und Verringerung von Treibhausgasemissionen. Neben der weit verbreiteten sensiblen Wärmespeicherung werden vorwiegend Latentwärmespeicher bei unterschiedlichen Temperaturen genutzt.

Thermochemische Wärmespeicher hingegen bieten zwar deutlich höhere Speicherdichten befinden sich derzeit jedoch noch in der Entwicklungsphase, wobei hierbei speziell die saisonale Wärmespeicherung sowie Hochtemperaturanwendungen ($>300^{\circ}\text{C}$) im Vordergrund stehen.

Die reversible Reaktion von Calciumoxid und Wasserdampf zu Calciumhydroxid kann in einem Bereich zwischen 350°C und 550°C stattfinden und scheint daher für die Anwendung in einem Parabolrinnenkraftwerk geeignet. Durch die hohe Wärmetönung der Reaktion können sehr hohe Speicherdichten erreicht werden. Gleichzeitig lässt das günstige Ausgangsmaterial geringe Investitionskosten des Speichersystems erwarten. Die folgende Reaktion konnte am DLR bisher im Labormaßstab erfolgreich zur Wärmespeicherung verwendet werden:



Anhand von Simulationsrechnungen wurde nun ein Reaktor im Technikumsmaßstab (10 kW) konzipiert. Die experimentelle Vermessung des Reaktors ist Gegenstand dieser Diplomarbeit.

Im Einzelnen sind folgende Aufgaben durchzuführen:

- Einarbeitung in das Thema
- Integration des Reaktors in die Testumgebung und Installation der Messtechnik
- Planung, Durchführung und Auswertung von Messungen zur Be- und Entladung sowie Stillstand des Speichers. Hierbei sollen unter anderen folgende Größen untersucht werden:
 - Be- und Entladungsverhalten (Erreichbare Temperaturen, Drücke, Dynamik)
 - Erreichbare Be-/Entladeleistung sowie Kapazität des Speichers
 - Permeabilität des Reaktionsbetts
 - Zyklenstabilität des Speichermaterials
- Auswerten der Ergebnisse und Bewertung des Reaktorkonzepts und des Reaktionssystems in Hinblick auf zukünftige Anwendungsbereiche
- Schriftliches Ausarbeiten der Arbeit

Beginn: März 2011
Dauer: 6 Monate
Betreuung: Dipl.-Ing. Matthias Schmidt
Dipl.-Ing. Andreas Kohzer
Dr.-Ing. Marc Linder

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Erklärung	III
Aufgabenstellung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
Nomenklatur	X
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Systeme solarthermischer Kraftwerke	5
2.1.1 Linienfokussierende Systeme	6
2.1.2 Punktfokussierende Systeme	7
2.2 Fühlbare Wärmespeicher	10
2.2.1 Flüssigsalzspeicher	11
2.2.2 Betonwärmespeicher	13
2.3 Latentwärmespeicher	15
2.4 Thermochemische Wärmespeicher	18
2.5 Thermochemische Eigenschaften von Calciumhydroxid	21
2.5.1 Technischer Kalkkreislauf	21
2.5.2 Verwendetes Calciumhydroxid zur Wärmespeicherung	22
2.5.3 Reaktionsgleichung und Reaktionsenthalpie	22
2.5.4 Prinzip von Le Chatelier und thermodynamisches Gleichgewicht	23
2.5.5 Energiespeicherdichte	27
3 Motivation und Ziel der Arbeit	28
4 Inbetriebnahme und Versuchsaufbau	30
4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau	30
4.2 Festbettreaktor	32
4.3 Verdampfer und Kondensator	34
4.4 Lufterhitzer	35

4.5	Messtechnik	36
4.5.1	Temperatursensoren	36
4.5.2	Drucksensoren	37
4.5.3	Massenstromregler	37
4.5.4	Füllstandssensor	38
5	Experimentelle Untersuchungen im Festbettreaktor	39
5.1	Versuchsvorbereitung und -durchführung	39
5.2	Funktionsnachweis und Modifikation der Betriebsweise	41
5.2.1	Betrieb bei Maximallast	41
5.2.1.1	Dehydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$	41
5.2.1.2	Hydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$	46
5.2.2	Betrieb bei Nennlast	51
5.2.2.1	Hydratisierung bei $75 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$	52
5.3	Wärmetransformation	56
5.4	Reaktionsumsatz und Vollständigkeit der Reaktion	60
5.5	Energiespeicherdichte	63
5.6	Bewertung und Diskussion der Ergebnisse	64
6	Zusammenfassung und Ausblick	68
	Literaturverzeichnis	70
A	Anhang	XII
A.1.	Technischer Kalkkreislauf	XII
A.2.	Berechnung der Standardreaktionsenthalpie des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ - Systems	XII
A.3.	Berechnung der theoretischen Gleichgewichtslage	XIII
A.4.	Berechnung der Energiespeicherdichte des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ - Systems	XIV
A.5.	Theoretische maximale Feuchtigkeitsaufnahme	XV
A.6.	Factsheet Versuchsreaktor	XVI
A.7.	Anteil der fühlbaren Wärme von Reaktor und Speichermaterials	XVII
A.8.	Füllstand Druckhalter	XVII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Kostensenkungspotenzial durch Einsatz thermischer Speicher in solarthermischen Kraftwerken	4
Abbildung 2-2:	Parabolrinnenkollektor	6
Abbildung 2-3:	Linear - Fresnel - Kollektor.....	6
Abbildung 2-4:	Solarturmkraftwerk	8
Abbildung 2-5:	Solar Dish Anlage	8
Abbildung 2-6:	Parabolrinnenkraftwerk mit integriertem Zwei-Tank-Flüssigsalzspeicher.....	11
Abbildung 2-7:	Testmodul eines Hochtemperaturbetonwärmespeichers ohne Wärmedämmung	13
Abbildung 2-8:	Speicherbare Wärmemenge durch Latentwärmespeicher	15
Abbildung 2-9:	Integration eines thermischen Drei-Komponenten-Speichers in eine Parabolrinnenkraftwerk zur solaren Direktverdampfung.....	17
Abbildung 2-10:	Gleichgewichtslagen des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystems	25
Abbildung 4-1:	Schema der Versuchsanlage zur thermochemischen Wärmespeicherung.....	31
Abbildung 4-2:	CAD - Zeichnung des Thermoblechregisters.....	32
Abbildung 4-3:	CAD - Zeichnung des Reaktors	32
Abbildung 4-4:	Position der Thermoelemente im mittleren Kanal	33
Abbildung 4-5:	Position der Thermoelemente in Seitenansicht	33
Abbildung 4-6:	Reaktor mit Thermoblechen.....	34
Abbildung 4-7:	Reaktordeckel mit Thermoelementen	34
Abbildung 4-8:	Anlagenschema des Druckhaltersystems	35
Abbildung 5-1:	Reaktor befüllt mit Calciumhydroxid	39
Abbildung 5-2:	Reaktor befüllt mit Calciumhydroxid im Detail	39
Abbildung 5-3:	Ein- und Austrittstemperatur und Füllstand während Dehydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$	42
Abbildung 5-4:	Temperaturverläufe im Reaktionsbett und Wasserdampfpartialdruck während Dehydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$	43
Abbildung 5-5:	Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen.....	45
Abbildung 5-6:	Ein- und Austrittstemperatur und Füllstand während Hydratisierungsreaktion	47

Abbildung 5-7:	Temperaturverläufe im Reaktionsbett während Hydratisierungsreaktion	48
Abbildung 5-8:	Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen.....	50
Abbildung 5-9:	Ein- und Austrittstemperatur und Füllstand während Hydratisierungsreaktion	52
Abbildung 5-10:	Temperaturverläufe im Reaktionsbett während Hydratisierungsreaktion	53
Abbildung 5-11:	Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen.....	55
Abbildung 5-12:	Ein- und Austrittstemperatur und Füllstand während Dehydratisierung zum Nachweis der Wärmetransformation.....	57
Abbildung 5-13:	Temperaturverläufe im Reaktionsbett während des Nachweises der Wärmetransformation.....	58
Abbildung 5-14:	Graphische Darstellung der durchgeführten Wärmetransformation	59
Abbildung 5-15:	Vollständige Dehydratisierung im Rahmen des Nachweises der Wärmetransformation.....	60
Abbildung A-1:	Schematische Darstellung des technischen Kalkkreislaufs.....	XII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Übersicht über Eigenschaften konzentrierender Solarkraftwerke	9
Tabelle 2-2:	Thermophysikalische Eigenschaften von Flüssigsalzen, Hochtemperatur- beton und Thermoöl	14
Tabelle 2-3:	Ausgewählte Phasenwechselmaterialien für den Hochtemperaturbereich ..	16
Tabelle 2-4:	Ausgewählte chemische Reaktionssysteme zur thermochemischen Energiespeicherung	20
Tabelle 2-5:	Zusammensetzung des verwendeten Ca(OH)_2 in [m-%]	22
Tabelle 2-6:	Theoretische Energiespeicherdichte des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktions- systems	27
Tabelle 5-1:	Experimentell ermittelter Reaktionsumsatz	62
Tabelle 5-2:	theoretische und experimentelle Energiespeicherdichte des Reaktionssystems	63
Tabelle A-1:	Bildungsenthalpie im relevanten Temperaturbereich	XIII
Tabelle A-2:	Bildungsentropie im relevanten Temperaturbereich.....	XIII
Tabelle A-3:	Berechnete Gleichgewichtslagen des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystem..	XIV
Tabelle A-4:	Theoretische Energiespeicherdichte des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktions- systems	XV
Tabelle A-5:	Molare Masse der Reaktanden	XV
Tabelle A-6:	Anteil fühlbarer Wärme des Wärmespeichers	XVII
Tabelle A-7:	Bestimmung des Füllstandvolumens im Druckhalter	XVII

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
a	Jahre	-
C	Energiespeicherdichte	kWh/m ³
c _p	isobare Wärmekapazität	kJ/kg K
Gew.-%	Gewichtsprozent	%
Δh _f	Schmelz- / Verdampfungsenthalpie	kJ/kg
ΔH _R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
K	Gleichgewichtskonstante	-
m	Masse	kg
M	molare Masse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	bar
Q	Wärmemenge	kWh
T	Temperatur	°C
ΔT	Temperaturdifferenz	K
U	Reaktionsumsatz	%
V	Volumen	l

Griechische Buchstaben

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
ε	Porosität des Bettes	-
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ _{Schütt}	Schüttdichte des Bettes	kg/m ³

Indizes

Abkürzung	Bedeutung
1 - 21	Nummerierung der Thermoelemente
aus	Austritt
D	Druckhalter
ein	Eintritt
el	elektrisch
eq	Gleichgewichtslage
f	Phasenübergang
fühlbare	fühlbare
H ₂ O	H ₂ O
R	Reaktor
Schütt	Schüttung des Bettmaterials
Sp	Speichermaterial
th	thermisch

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ANU	Australian National University
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
GuD	Gas- und Dampfturbine
MFC	Massen Strom Regler
PE	Polyethylen
ppm	parts per million
SEGS	Solar Electric Generating Systems
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
WTF	Wärmeträgerfluid

1 Einleitung

Die zwei bedeutendsten Einflussfaktoren auf den Primärenergiebedarf einer Gesellschaft stellen die Bevölkerungszunahme und die Einkommensentwicklung dar. Der weltweite Primärenergiebedarf lag im Jahre 1973 bei etwa 256 EJ und hat sich innerhalb von 35 Jahren auf 506 EJ nahezu verdoppelt [3]. Im selben Zeitraum wuchs die Weltbevölkerung um über 75 % auf etwa 6,8 Mrd. Menschen. Bis zum Jahre 2050 wird eine weitere Zunahme der Weltbevölkerung auf 9 Mrd. Menschen prognostiziert. Zudem wird das Realeinkommen großer Schichten der Bevölkerung voraussichtlich weiter zunehmen [45]. Diese Entwicklung zeigt, vor welchen Herausforderungen zukünftige Generationen stehen, um den steigenden Energiebedarf der Weltbevölkerung sicherzustellen. Berücksichtigt man bei dieser Prognose die Verknappung fossiler Energieträger, steigende Energiepreise und die negativen Einflüsse der bei der Verbrennung konventioneller Energieträger entstehenden Treibhausgasemissionen wie CO₂ auf die Umwelt, wird deutlich, dass in Zukunft mehr denn je regenerative Energiekonzepte gefragt sein werden, um den Herausforderungen einer nachhaltigen Energieversorgung zu begegnen.

Immer mehr Länder im Sonnengürtel der Erde versuchen deshalb ihr natürliches Potenzial zur Nutzung erneuerbarer Energiequellen auszuschöpfen, um CO₂ - frei Strom zu wandeln. Solarthermische Kraftwerke stellen dabei eine vielversprechende Technologie dar, um kosteneffizienten Kraftwerksstrom aus Solarenergie zu erzeugen. Allein das technische Potenzial Südeuropas (Spanien, Portugal, Italien, Griechenland und Malta: Direktstrahlung >2 000 kWh/m² a) reicht aus, um 1 500 TWh/a elektrische Energie zu erzeugen, die Hälfte des gesamten jährlichen europäischen Strombedarfs [35]. Weiter südlich liegt das Potenzial um den Faktor 400 höher und ist damit in menschlichen Dimensionen nahezu unerschöpflich [35]. Allein die Länder Marokko, Algerien, Tunesien, Libyen und Ägypten bieten eine potentiell nutzbare Fläche von etwa 3,49 Mio. km² [1]. Legt man für diese Region einen solaren Stromertrag von 250 GWh/(km² a) zugrunde, würde eine Fläche von 259 x 259 km², 1,9 % der theoretisch nutzbaren Fläche, ausreichen, um den weltweiten Strombedarf von 16 759 TWh/a zu decken [33; 3]. Dieser Vergleich zeigt, welches Potenzial die solarthermische Stromerzeugung bietet.

Die Technologie steht jedoch vor einigen Herausforderungen, um zukünftig zu einer wettbewerbsfähigen Alternative zu herkömmlich erzeugtem Strom zu werden. Beispielsweise liegen die Stromgestehungskosten solarthermischer Kraftwerke derzeit mit 0,187 -

0,23 Euro/kWh_{el} noch deutlich über denen des fossil erzeugten Stroms. Doch technische Weiterentwicklungen, verbesserte Prozessführungen und die Integration effizienter Speichertechnologien bieten Kostensenkungspotenziale, die die kalkulierten Kosten zur Stromerzeugung bis zum Jahre 2030 voraussichtlich bis unter 0,15 Euro/kWh_{el} sinken lassen werden [22]. Neben der technologischen Weiterentwicklung spielen außerdem die stetig steigenden Preise fossiler Energieträger der Wettbewerbsfähigkeit solarthermischer Stromerzeugung unweigerlich in die Hände.

Eine Schlüsselrolle beim Kostensenkungspotenzial fällt dabei der Entwicklung neuer und Verbesserung existierender thermischer Energiespeicher zu, da durch diese in Zeiten geringer oder fehlender Sonneneinstrahlung der Kraftwerksbetrieb aufrecht erhalten wird und so die zeitliche Diskrepanz zwischen Strahlungsangebot und Energienachfrage ausgeglichen werden kann. Auf diese Weise wird der Jahresnutzungsgrad der Solarkraftwerke signifikant erhöht und die Flexibilität und Wirtschaftlichkeit deutlich verbessert.

Flüssigsalzspeicher werden als fühlbare Wärmespeicher in solarthermischen Kraftwerken bereits kommerziell eingesetzt und stellen derzeit den Stand der Technik dar [17]. Zahlreiche Forschungsprojekte beschäftigen sich zudem mit der Weiterentwicklung thermischer Hochtemperaturspeicher, wobei sich ein Großteil der Forschungsarbeiten auf die Entwicklung verbesserter Speicherkonzepte und Speichermaterialien konzentriert. Neben den fühlbaren Wärmespeichern weisen Latentwärmespeicher bereits einen fortgeschrittenen Entwicklungsstand auf, wobei derzeit in Pilotprojekten unterschiedliche Konzepte im Technikumsmaßstab erprobt werden [25; 32].

Gegenüber fühlbaren und latenten Wärmespeichern stehen thermochemische Wärmespeicher noch am Beginn ihrer Entwicklung. Ihnen wird jedoch ein vielversprechendes Potenzial zugesprochen, da der große Vorteil der thermochemischen Wärmespeicherung darin besteht, dass im Vergleich zu fühlbaren und latenten Wärmespeichern wesentlich höhere Energiespeicherdichten erzielt werden können. Wo Flüssigsalzspeicher Energiespeicherdichten von etwa 80 kWh/m³ ($\Delta T = 100$ K) und Latentwärmespeicher je nach Material bis zu 300 kWh/m³ erreichen, lassen sich durch thermochemische Wärmespeicher Energiespeicherdichten von bis zu 700 kWh/m³ realisieren [5]. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, dass durch die getrennte Lagerung der Reaktanden, Wärmeenergie nahezu verlustfrei über lange Zeit gespeichert werden kann.

Im Niedertemperaturbereich konnte die technische Einsetzbarkeit von Adsorptionswärmespeichern auf Basis von Silikagel und Zeolithen bereits gezeigt werden [21; 18; 2]. Am *Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft und Raumfahrt e.V.*

(DLR) werden unterschiedliche Speicherkonzepte auf Basis von reversiblen Gas - Feststoffreaktionen untersucht. Für den Hochtemperaturbereich wurde, insbesondere für eine Anwendung in solarthermischen Kraftwerken, die Dehydratisierung von Calciumhydroxid zu Calciumoxid und deren exotherme Rückreaktion identifiziert und im Labormaßstab untersucht. Aufgrund von Reaktionstemperaturen zwischen 400 °C und 550 °C, einer theoretischen Energiespeicherdichte von 438 kWh/m³ und einer nachgewiesenen Reversibilität der Reaktion, steht dieses System im Fokus der Untersuchungen.

Um die Einsetzbarkeit des Reaktionssystems als thermochemischen Wärmespeicher im Technikumsmaßstab zu demonstrieren, wurde am DLR eine Versuchsanlage und ein Versuchsreaktor entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit werden der Aufbau und die Inbetriebnahme dieser Versuchsanlage sowie die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen des Reaktionssystems dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

In unterschiedlichsten Anwendungsbereichen bieten Wärmespeicher die Möglichkeit, zeitliche Bedarfsschwankungen auszugleichen, Diskrepanzen zwischen Wärmeangebot und Wärmenachfrage zu überbrücken und eine flexible Nutzung von Abwärme zu realisieren. Im Niedertemperaturbereich helfen thermische Speicher, bspw. die Effizienz von Heizungsanlagen zu verbessern oder den solaren Deckungsanteil von thermischen Solaranlagen zu steigern. Im Hochtemperaturbereich kann durch effiziente Speichertechnologien z.B. diskontinuierlich anfallende Prozesswärme gespeichert und einer späteren Verwendung zugeführt werden. Die Integration eines Speichers in einen Kraft - Wärme - Kopplungsprozess ermöglicht zudem eine zeitliche Entkopplung der Strom- und Wärmebereitstellung, wodurch Effizienzsteigerungen durch eine stromorientierte Fahrweise realisiert werden können. Im Kraftwerksbereich ist insbesondere der Einsatz von Hochtemperaturspeichern in solarthermischen Kraftwerken zu nennen, bei denen in Zeiten fehlender Sonneneinstrahlung durch thermische Speicher eine konstante Stromproduktion und Deckung von Lastspitzen möglich ist. Auf diese Weise können die Volllaststunden und somit der Nutzungsgrad der Anlage signifikant erhöht und die Stromgestehungskosten entsprechend gesenkt werden. *Abbildung 2-1* vergleicht das Kostensenkungspotenzial der solarthermischen Stromerzeugung durch die Integration dreier verschiedener thermischer Speicher mit unterschiedlichen spezifischen Gesamtkosten von 10, 20 und 40 Euro/kWh_{th}.

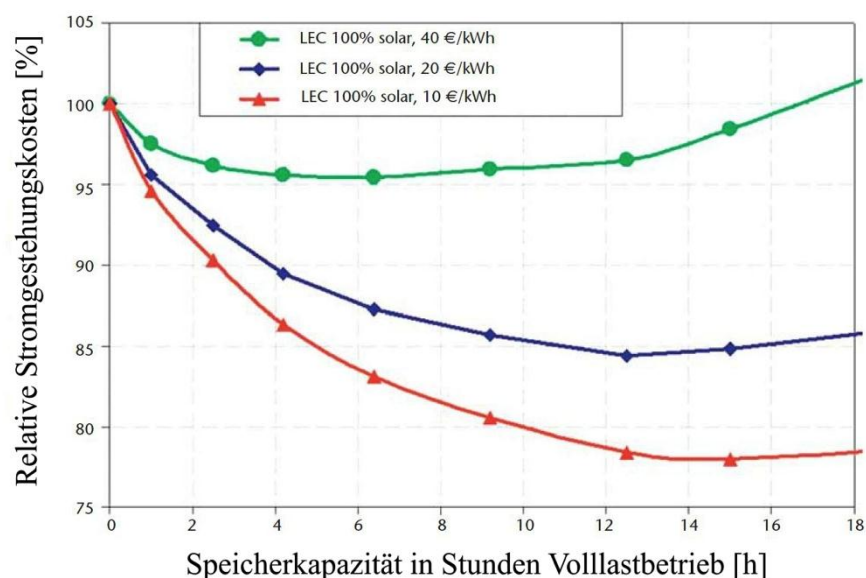


Abbildung 2-1: Kostensenkungspotenzial durch Einsatz thermischer Speicher in solarthermischen Kraftwerken [44]

Aus dem Diagramm wird deutlich, dass die Kosten des eingesetzten Speichers einen bedeutenden Einfluss auf die Stromgestehungskosten (LEC = Levelized Electricity Costs) des Solarkraftwerkes nehmen. In Abhängigkeit von den spezifischen Gesamtkosten des Speichers und der Speicherkapazität lassen sich die Stromgestehungskosten demnach um deutlich über 20 % gegenüber eines Betriebs ohne Speicher senken [44]. Es wird jedoch auch deutlich, dass für unterschiedliche Rahmenbedingungen hinsichtlich der Stromgestehungskosten eine optimale Speichergröße existiert, da ein zu groß dimensionierter Wärmespeicher aufgrund der höheren Investitions- und Betriebskosten letztlich wieder zu einer Zunahme der Stromgestehungskosten führt. Die Ausführungen zeigen, warum die Entwicklung effizienter, kostengünstiger und langlebiger Speichertechnologien einen signifikanten Faktor bei der Weiterentwicklung und Verbesserung solarthermischer Kraftwerke darstellt.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst ein kurzer Überblick über den Stand der Technik von Hochtemperaturwärmespeichern, die in solarthermischen Kraftwerken eingesetzt werden, gegeben. Dabei werden sowohl Konzepte zur fühlbaren Wärmespeicherung erläutert, als auch Entwicklungen zur latenten Wärmespeicherung vorgestellt. Dies soll helfen, die verschiedenen Speicherkonzepte einzuordnen, diese zu bewerten und zu vergleichen, um letztlich Vor- und Nachteile gegenüber den thermochemischen Wärmespeichern zu erkennen. Anschließend wird eingehend auf die Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicherung, insbesondere dem $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystem, eingegangen. Da die Entwicklung des thermochemischen Speichers maßgeblich auf die Anwendung in solarthermischen Kraftwerken abzielt, wird jedoch zuerst ein kurzer Überblick in die derzeit realisierten technischen Konzepte solarthermischer Kraftwerke gegeben. Die vorgestellten Kraftwerkskonzepte mit den angegebenen Betriebsparametern sollen die Möglichkeiten und Grenzen der jeweiligen Speicherkonzepte aufzeigen.

2.1 Systeme solarthermischer Kraftwerke

Bereits im Jahre 1907 wurde in Stuttgart das erste Patent zur unmittelbaren Nutzung solarer Strahlung zur Dampferzeugung mittels Parabolrinnenkollektoren angemeldet. Schon fünf Jahre später konnte in Ägypten das erste Parabolrinnenkraftwerk mit einer Leistung von $45 \text{ kW}_{\text{th}}$ und einer Aperturfläche von $1\,200 \text{ m}^2$ in Betrieb genommen werden. Aufgrund des ersten Weltkriegs und der zunehmenden Bedeutung fossiler Energieträger wurden weitere

Projekte jedoch nicht realisiert. Infolge der ersten Ölkrise 1973 wuchs das Interesse an der Parabolrinnentechnik abermals und durch die Unterstützung des *US Department of Energy* und des *Bundesministerium für Forschung und Technologie* wurden einige Demonstrationsanlagen in Spanien und den USA errichtet [13]. In den Jahren 1984 bis 1990 gingen in der Mojave Wüste, im Süden Kaliforniens, die ersten kommerziellen Parabolrinnenkraftwerke mit Leistungen zwischen 14 und 80 MW_{el} und einer installierten Gesamtleistung von 354 MW_{el} ans Netz [36]. Als erste Solarkraftwerke lieferten die neun sogenannten *SEGS - Kraftwerke* (Solar Electric Generating Systems) wertvolle Betriebserfahrung, die in heutige Projekte einfließt.

2.1.1 Linienfokussierende Systeme

Parabolrinnenkraftwerke zählen zu den bekanntesten und am weitesten entwickelten solarthermischen Kraftwerken. *Abbildung 2-2* zeigt das Schema eines Parabolrinnenkraftwerkes. Dieses besteht aus einem gewölbten Spiegel, der der Sonne einachsigt nachgeführt wird. Parabolrinnen werden den linienfokussierenden Systemen zugeordnet, d.h. die Solarstrahlung wird in einer Brennnlinie, der Fokallinie, konzentriert und dort durch ein Absorberrohr absorbiert. In dem Absorberrohr strömt ein Wärmeträgerfluid (WTF), durch das die Wärme der jeweiligen Anwendung zugeführt wird. Mittels Parabolrinnenkollektoren kann ein Konzentrationsfaktor von bis zur 100-fachen Einstrahlung erreicht werden. Üblicherweise wird ein synthetisches Wärmeträgeröl als WTF verwendet, welches mit etwa 290 °C in den Kollektorstrang einfließt und bis auf 393 °C erhitzt wird [36]. Limitierender Faktor stellt hierbei die Temperaturbeständigkeit des Thermoöls dar, welche bei etwa 395 °C liegt [6].

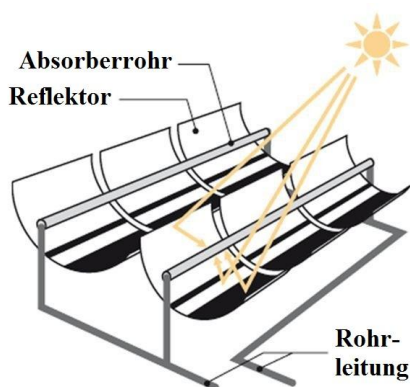


Abbildung 2-2: Parabolrinnenkollektor [9]

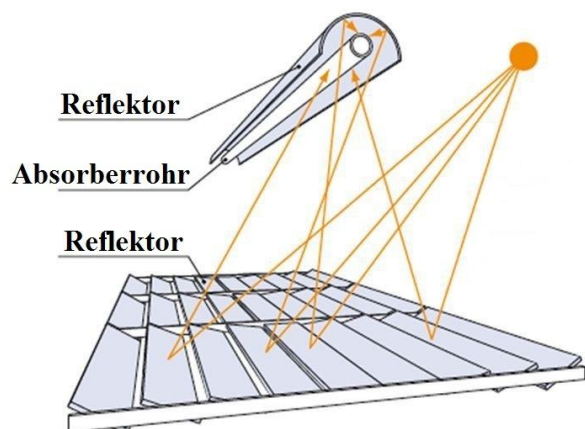


Abbildung 2-3: Linear - Fresnel - Kollektor [9]

Eine Alternative zum Konzept mit Wärmeträgeröl stellt die solare Direktverdampfung dar [47]. Bei dieser wird Wasser im Absorberrohr direkt verdampft, wobei Dampfparameter von bis zu 550 °C und 100 bar am Ausgang des Kollektorfelds erreicht werden können. Zwar stellt die Betriebsweise hohe Anforderungen an die Kollektorkomponenten und die Kollektorfeldauslegung, jedoch stehen diesen Herausforderungen eine Reduzierung der Investitionskosten und Verbesserung des Wirkungsgrades gegenüber, wodurch die Stromgestehungskosten weiter gesenkt werden können.

Ein weiteres Konzept linienfokussierender Systeme stellen Linear - Fresnel - Kollektoren dar (vgl. *Abbildung 2-3*). Dessen Konzentrator besteht aus mehreren schmalen, horizontal angeordneten und leicht gekrümmten Spiegelfacetten, die der Sonne einachsigt nachgeführt werden. Der Receiver besteht aus dem Absorberrohr und einem zusätzlichen Sekundärspiegel, der sich hinter dem Absorberrohr befindet und die Strahlung zusätzlich auf die Brennnlinie lenkt. Ein wesentlicher Vorteil der Fresnel - Technologie liegt im vergleichsweise einfachen Aufbau des Systems und den kostengünstigeren Flachspiegeln, wodurch Kostensenkungspotentiale realisiert werden können. Außerdem bietet der Kollektor im Vergleich zur Parabolrinne eine wesentlich geringere Angriffsfläche für Windkräfte, was größere Aperturweiten ermöglicht. Allerdings liegt der Wirkungsgrad unter dem von Parabolrinnenkraftwerken, wodurch sich Kostenvorteile aufheben könnten. Eine Demonstrationsanlage befindet sich auf der *Plataforma Solar de Almería*, die für eine solare Direktverdampfung mit Dampfparametern von 100 bar und 450 °C ausgelegt ist [31].

Den Stand der Technik repräsentieren derzeit die in Spanien errichteten Parabolrinnensysteme mit synthetischem Thermoöl als WTF vom Typ *Andasol*. Diese erreichen eine Leistung von 50 MW_{el} und verfügen über einen integrierten Flüssigsalzspeicher für rund acht Volllaststunden. Auf dieses Speicherkonzept wird in *Abschnitt 2.2.1* näher eingegangen.

2.1.2 Punktfokussierende Systeme

Zu den punktfokussierenden Systemen zählen Solarturmkraftwerke und Solar - Dish - Anlagen. Solarturmkraftwerken bestehen aus einer Vielzahl automatisch ausrichtender Heliostaten, die die solare Strahlung auf einen zentralen Receiver fokussieren (siehe *Abbildung 2-4*). Dabei werden Konzentrationsfaktoren der Solarstrahlung von bis zu 1 000 erreicht [31]. Es gibt unterschiedliche Receiverkonzepte, die abhängig vom verwendeten Wärmeträgermedium eingesetzt werden. Bei Verwendung von Wasser als WTF, wird dieses in einem Rohrre-

ceiver verdampft und direkt einem Dampf - Kraft - Prozess zugeführt. Salze können ebenfalls als WTF in Solarturmkraftwerken Verwendung finden, wobei die Wärme über einen Wärmeübertrager an einen Dampf - Kraft - Prozess abgegeben wird. Als drittes mögliches WTF kann Luft eingesetzt werden, welche entweder in einem offenen oder geschlossenen volumetrischen Receiver auf bis zu 1 000 °C erhitzt wird. Bei dem offenen Prozess wird die Wärme über einen Wärmeübertrager an einen Dampf - Kraft - Prozess abgegeben, bei Verwendung eines geschlossenen volumetrischen Receivers wird komprimierte Luft bei bis zu 15 bar auf 1 000 °C erhitzt und einer Gasturbine zugeführt. Letzteres ermöglicht aufgrund des hohen Temperaturniveaus die Integration eines GuD - Prozesses und dadurch eine zusätzliche Erhöhung des Wirkungsgrades [13].

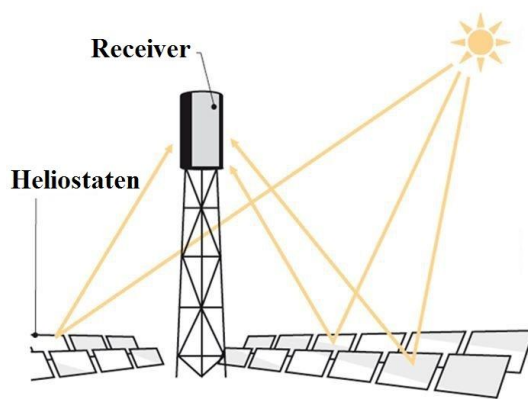


Abbildung 2-4: Solarturmkraftwerk [9]

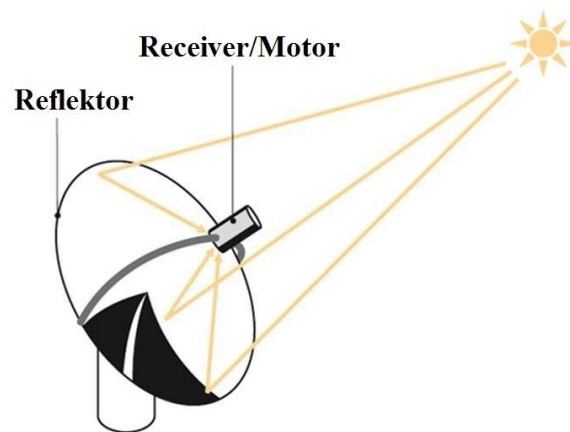


Abbildung 2-5: Solar Dish Anlage [9]

Abbildung 2-5 verdeutlicht das Prinzip einer Solar - Dish - Anlage, die ebenfalls zu den punktfokussierenden Systemen zählt. Üblicherweise werden Solar - Dish - Anlagen zur dezentralen solarthermischen Stromerzeugung eingesetzt und erreichen eine elektrische Leistung von 5 bis 50 kW_{el}. Zudem besteht die Möglichkeit, mehrere Anlagen zu sogenannten Solarfarmen zusammenzuschließen, um so Leistungen bis in den Megawattbereich abzudecken. Zur Stromerzeugung wird die Solarstrahlung durch einen zweiachsigen nachgeführten, rotationssymmetrischen Parabolspiegel auf einen Receiver konzentriert. Solar Dish Anlagen erreichen dabei die höchsten Konzentrationsfaktoren von bis zu 4 000 - fachen der Solarstrahlung [31]. Der Receiver absorbiert die Solarstrahlung, wandelt sie in Wärme um und führt sie als Hochtemperaturwärme einem Stirlingmotor zu. Dieser wandelt die Wärmeenergie durch den Stirling - Kreisprozess in mechanische Arbeit und über einen Generator schließlich in elektrische Energie um. Aufgrund des hohen Konzentrationsfaktors des Parabolspiegels

und der daraus resultierenden hohen Strahlungsflussdichte im Brennpunkt, befindet sich der Receiver einige Zentimeter hinter dem eigentlichen Brennpunkt, wodurch die maximalen Temperaturen am Receiver bei etwa 900 °C liegen. Das WTF erreicht eine Arbeitstemperatur von etwa 650 °C bei einem mittleren Arbeitsgasdruck von etwa 150 bar [13].

Bei derzeit realisierten Solarturmkraftwerken finden zwei unterschiedliche Speicherkonzepte Verwendung. Zur Kurzzeitspeicherung von unter einer Stunde werden sogenannte Ruhts - Speicher eingesetzt, für längere Speicherperioden von einigen Stunden kommen wie bei Parabolrinnenkraftwerken Flüssigsalzspeicher zum Einsatz [34].

Für Solar Dish Anlagen wurde an der *Australian National University (ANU)* ein System zur thermochemischen Energiespeicherung entwickelt. Dabei wird durch eine 15 kW_{th} Solar Dish Anlage ein Prozess zur Spaltung von Ammoniak betrieben, bei dem Ammoniak unter Einfluss eines Eisenkatalysators in einer endothermen Reaktion in seine Bestandteile Wasserstoff und Stickstoff zerlegt wird. Die beiden Komponenten können anschließend auf einfache Weise transportiert und getrennt voneinander gelagert werden. Das vom Solar Dish Konzentrador zur Verfügung gestellte Temperaturniveau liefert die für die endotherme Reaktion erforderliche Temperatur von 400 - 500 °C [11]. Von der ANU wurden auch theoretische Betrachtungen hinsichtlich der Kombination des Ammoniakprozesses mit einem Parabolrinnenkraftwerk durchgeführt. Diese ergaben einen theoretischen Wirkungsgrad von bis zu 53 % [29].

Tabelle 2-1 gibt nochmals einen Überblick über die wichtigsten Parameter der vorgestellten Bauweisen solarthermischer Kraftwerke.

Tabelle 2-1: Übersicht über Eigenschaften konzentrierender Solarkraftwerke

System	Leistung [MW]	Wärmeträger- medium	Druck [bar]	Temperatur WTF [°C]
Parabolrinne	10 - 200	Thermoöl	15	400
		Wasser	50 - 100	400 - 500
		Salz	1	500 - 600
Fresnel Kollektor	10 - 200	Wasser	55 - 100	270 - 500
Solarturm	10 - 150	Sattdampf	40	260
		Salz	1	500 - 600
		Luft	1 - 15	700 - 1000
Solar Dish	0,01 - 0,4	Helium	150 - 200	650 - 750

2.2 Fühlbare Wärmespeicher

Wärmespeicher, bei denen die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe mit einer messbaren Änderung der Temperatur verbunden ist, werden als fühlbare Wärmespeicher bezeichnet. Zur fühlbaren Wärmespeicherung ist eine Vielzahl verschiedener Materialien verfügbar, die in Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften für unterschiedliche Einsatzbereiche geeignet sind. Bei allen Materialien lässt sich die speicherbare Wärmemenge Q_{sp} gemäß *Gleichung (2-1)* berechnen. Danach ergibt sich diese aus dem Produkt der isobaren Wärmekapazität c_p des verwendeten Speichermediums, der Masse des Speichermaterials m_{sp} und der Temperaturdifferenz ΔT , die bei der Be- bzw. Entladung des Speichers erreicht wird:

$$Q_{sp} = m_{sp} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2-1)$$

Aus *Gleichung (2-1)* wird deutlich, dass sich eine hohe Energiespeicherdichte durch eine möglichst hohe Wärmekapazität und Dichte des Speichermaterials erreichen lässt. Außerdem sollte zwischen Be- und Entladung des Speichers eine große Temperaturdifferenz auftreten. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit trägt zusätzlich zu einem verbesserten Wärmeein- und -austrag bei. Optimalerweise sollte es zudem niedrige Beschaffungskosten aufweisen, umweltverträglich, gut verfügbar und einfach zu handhaben sein.

Bei den ersten beiden *SEGS - Kraftwerken* konnte aufgrund des vergleichsweise niedrigen Temperaturniveaus von knapp über 300 °C Mineralöl als Wärmeträgerfluid eingesetzt werden, welches zusätzlich als Speichermaterial für den thermischen Speicher diente. Die später errichteten *SEGS - Kraftwerke* erreichten deutlich höhere Kollektoraustrittstemperaturen von bis zu 390 °C, weshalb wegen der Entflammbarkeit des Mineralöls, das synthetische Öl Biphenyl – Diphenyl - Oxid als WTF eingesetzt wurde. Wegen der deutlich höheren Kosten des synthetischen Öls und des höheren Dampfdrucks von Biphenyl – Diphenyl - Oxid, der einen Druckspeicher erfordern würde, wurde synthetisches Öl bei den späteren *SEGS - Kraftwerken* nicht als Speichermaterial verwendet und deshalb auf einen thermischen Speicher verzichtet [17].

Das derzeit am weitesten entwickelte und kommerziell eingesetzte Konzept zur fühlbaren Wärmespeicherung in Solarkraftwerken stellen Zwei - Tank - Flüssigsalzspeicher dar. Alternativ werden Feststoffwärmespeichern auf Basis von Hochtemperaturbeton erforscht. Im Folgenden werden diese beiden Konzepte näher vorgestellt.

2.2.1 Flüssigsalzspeicher

In Zwei - Tank - Flüssigsalzspeicher werden kaltes und heißes Flüssigsalz in zwei verschiedenen Tanks gespeichert. Das *Andasol 1* Kraftwerk verfügt bspw. über zwei Flüssigsalzspeicher mit einer Höhe von 14 m und einem Durchmesser von 38,5 m. Diese fassen eine Masse von 28 500 t Flüssigsalz, was einer Kapazität von 1 010 MWh_{th} entspricht und einen Volllastbetrieb von 7,5 h ermöglicht [43]. Das Schaltschema eines Parabolrinnenkraftwerks mit diesem Speicherkonzept ist in *Abbildung 2-6* dargestellt.

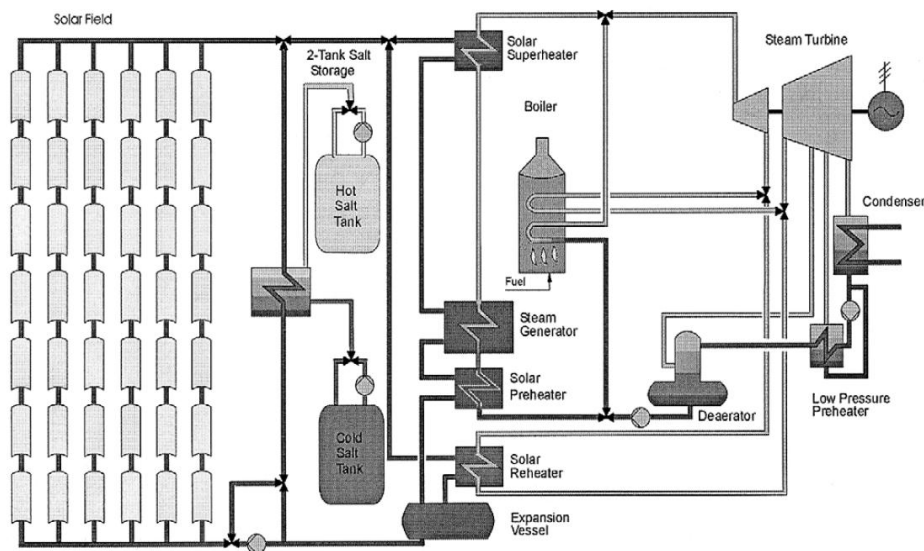


Abbildung 2-6: Parabolrinnenkraftwerk mit integriertem Zwei - Tank - Flüssigsalzspeicher [17]

Während der Beladung des Speichers wird das flüssige Salz aus dem kalten Tank mit einer Temperatur von etwa 300 °C entnommen und mittels eines Wärmeübertragers durch das auf 393 °C erhitzte WTF aus dem Kollektorkreislauf auf etwa 385 °C erwärmt und anschließend im heißen Tank gespeichert. Bei der Entladung des Speichers wird das flüssige Salz dem heißen Tank entnommen und durch den Wärmeübertrager geleitet, um das kalte WTF zu erwärmen. Das so erwärmte WTF erzeugt anschließend in weiteren Wärmeübertragern überhitzten Dampf bei 100 bar und 371 °C für den Dampf -Kraft-Prozess. Das auf 300 °C abgekühlte Salz wird anschließend im kalten Tank gespeichert.

Bei der Auswahl des Speichermediums müssen dessen thermophysikalischen Eigenschaften zu den Betriebsbedingungen des Parabolrinnenkraftwerks passen. Für den Temperaturbereich derzeitiger Anlagen wird als Speichermedium eine binäre Mischung aus Natrium- und

Kaliumnitraten ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$) eingesetzt. Diese ist im Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C flüssig und thermisch stabil. Des Weiteren besitzt dieses Salz eine gute Kombination aus Dichte und spezifischer Wärmekapazität. Daraus resultiert eine hohe volumetrische Wärmekapazität, welche sich positiv auf die Größe des Speichers auswirkt. Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes können zudem drucklose Speicher eingesetzt werden [19].

Ein Nachteil von diesem Solarsalz liegt im vergleichsweise hohen Schmelzpunkt von 220 °C [17]. In Zeiten fehlender Sonneneinstrahlung, bei Nacht oder während Wartungsarbeiten am Kraftwerk müssen deshalb die Rohrleitungen beheizt werden, um ein Erstarren zu verhindern. Simulationen zum Erstarren des Salzspeichers wurden durch Herrmann et al. durchgeführt [17]. Diese zeigen, dass auch nach einer Periode von sechs Wochen ohne Be- und Entladen des Speichers eine Temperatur von über 250 °C erhalten bleibt und somit unter normalen Bedingungen nicht mit einem Erstarren des Salzes zu rechnen ist. Trotzdem muss ein Einfrieren unter allen Umständen verhindert werden. Kearney et al. führt dazu an, dass jedoch keine zusätzliche elektrische Energie zur Beheizung der Rohre verwendet werden muss, sondern die thermische Energie des kalten Salzspeichers mit einem Temperaturniveau von etwa 300 °C ausreicht, um die Peripherie entsprechend zu beheizen [20].

Ein anderes Flüssigsalz stellt eine ternäre Mischung aus 53 % Kaliumnitrat, 7 % Natriumnitrat und 40 % Natriumnitrit, welches entsprechend des Handelsnamens auch als *HITEC - Salz* bezeichnet wird (*HITECTM*, *Durferrit ASDTM*, *HTSTM*) [7]. Dieses zeichnet sich durch einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt von etwa 142 °C aus.

Demgegenüber stehen jedoch im Vergleich zum Solarsalz doppelt so hohe Beschaffungskosten und eine niedrigere maximale Betriebstemperatur von 535 °C. Zudem müssen Nebenreaktionen mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen durch eine Stickstoffbeaufschlagung unterbunden werden, was einen erhöhten Apparatenaufwand nach sich zieht [19].

Ein weiteres Absenken der Schmelztemperatur wird mit der ternären Salzmischung *HITEC - XL* erreicht, der zum Kalium- und Natriumnitrat 48 % Kalziumnitrat zugesetzt ist. Dadurch wird eine weitere Reduktion des Schmelzpunktes auf 120 °C erreicht. Die maximale Betriebstemperatur liegt beim *HITEC - XL Salz* bei 500 °C [19].

Durch die Entwicklung neuer Speichermedien kann das Flüssigsalzkonzept zukünftig weiter verbessert werden um somit Kosten zu reduzieren. Der Erhöhung der volumetrischen Energiespeicherdichte sind jedoch aufgrund der Materialeigenschaften enge Grenzen gesetzt, wodurch diese nicht signifikant erhöht werden kann.

2.2.2 Betonwärmespeicher

Im Vergleich zu Flüssigsalzspeichern versprechen Betonwärmespeicher wegen ihrer geringeren Investitions- und Wartungskosten eine kostengünstige Alternative zur fühlbaren Wärmespeicherung im Hochtemperaturbereich zu sein. Dabei eignet sich Beton als Feststoff im besonderen Maße, da er neben einer großen thermischen Beständigkeit (Temperaturen bis 500 °C, hohe Temperaturdifferenzen), leichter Verarbeitbarkeit, sehr guten Zyklenstabilität auch eine hohe Wärmekapazität und gute Wärmeleitfähigkeit aufweist [24].

Das *Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.* hat in Zusammenarbeit mit der *Ed. Züblin AG* einen Betonwärmespeicher basierend auf den Erfahrungen im Bereich brandbeständiger Betone entwickelt. Dieser Speicher wurde speziell für den Einsatz in Parabolrinnenkraftwerken des Typs *Andasol*, mit einer elektrischen Leistung von 50 MW_{el} und Thermoöl als Wärmeträgermedium, ausgelegt. Um die Wärme in den Beton ein- und auszubringen, ist in das Speichermaterial ein Rohrregister eingebracht, durch den das WTF strömt. Während der Beladung des Speichers werden die Rohrleitungen mit ca. 390 °C heißem Thermoöl durchströmt. Die Austrittstemperatur hängt dabei vom Massenstrom des WTF und dem Ladezustand des Speichers ab [28].



Abbildung 2-7: Testmodul eines Hochtemperaturbetonwärmespeichers ohne Wärmedämmung [48]

Abbildung 2-7 zeigt ein Testmodul des Betonwärmespeichers. Dieser besteht hauptsächlich aus einem speziellen Hochofenzement, temperaturbeständigem Kies und Sand und zu einem kleinen Anteil aus Polyethylenfasern. Die Polyethylenfasern (PE - Fasern) sind nötig, um eine

ausreichende Dampfdurchlässigkeit zu erreichen, da insbesondere bei der ersten Inbetriebnahme nennenswerte Mengen Feuchtigkeit aus dem Beton verdampfen. Zusätzlich bilden die PE - Fasern Entspannungskanäle, die die thermische Ausdehnung auf Grund der hohen wechselnden Temperaturbelastung kompensieren [24].

Um durch den Betonwärmespeicher in einem Parabolrinnenkraftwerk des Typs *Andasol* eine ausreichende Kapazität für einen Kraftwerksbetrieb von 7 - 8 h zu erreichen, muss der Speicher eine Kapazität von etwa 1 100 MWh_{th} aufweisen. Dies entspricht einem Speichervolumen von ca. 50 000 m³. Entsprechend der geforderten Kapazität lassen sich die Basismodule durch ihren modularen Aufbau auf beliebige Leistungen bis in den MW - Bereich skalieren. Um die erforderliche Speicherkapazität von 1 100 MWh_{th} zu erreichen, müssen 252 Beton-speichermodule (Abmessungen eines Basismoduls 8,60 x 1,70 x 1,30 m³) aus je 400 t Beton parallel und in Reihe geschaltet werden. Dies entspricht einem Investitionsvolumen von etwa 38 Mio. Euro [27].

Zur Übersicht zeigt *Tabelle 2-2* die wesentlichen thermophysikalischen Eigenschaften der vorgestellten Speichermaterialien fühlbarer Hochtemperaturspeicher. Zum Vergleich sind zusätzlich die Eigenschaften des synthetischen Thermoöls *Therminol VP-1*, welches als WTF in Parabolrinnenkraftwerken eingesetzt wird, angegeben.

Tabelle 2-2: Thermophysikalische Eigenschaften von Flüssigsalzen, Hochtemperaturbeton und Thermoöl [24; 19; 12; 17; 19]

Eigenschaften	Solar Salz	HITEC	HITEC XL	N4 - Hochtemperaturbeton	Therminol VP-1
Dichte bei 300 °C [kg/m ³]	1899	1640	1992	2250	815
spez. Wärmekapazität bei 300 °C [J/(kg K)]	1495	1560	1447	1100	2319
max. Temperatur [°C]	600	535	500	500	400
Schmelzpunkt [°C]	222	142	120	-	13
vol. Energiespeicherdichte (ΔT=100K) [kWh/m ³]	80	70	80	70	52
Kosten [US\$/kg]	0,50	0,93	1,19	keine Angabe	2,2

Vergleicht man die volumetrischen Energiespeicherdichten der Materialien, so wird deutlich, dass fühlbare Wärmespeicher bis zu 80 kWh/m³ erreichen. Zusätzlich zu berücksichtigen

ist, dass fühlbare Wärmespeicher nennenswerte Wärmeverluste aufweisen, die durch eine aufwändige Wärmedämmung entsprechende Kosten nach sich ziehen. Ein großer Vorteil der fühlbaren Speicherkonzepte stellt die einfache technische Umsetzbarkeit und Prozessintegration über konventionelle Wärmeübertrager dar.

2.3 Latentwärmespeicher

Als Latentwärmespeicher werden Wärmespeicher bezeichnet, die zusätzlich Wärme im Phasenübergang eines Materials speichern. Materialien, die für den Einsatz in Latentwärmespeichern geeignet sind, werden deshalb auch als Phasenwechselmaterialien oder Phase Change Materials (PCM) bezeichnet. Der große Vorteil gegenüber fühlbaren Wärmespeichern besteht darin, dass durch Latentwärmespeicher in einem kleinen Temperaturbereich vergleichsweise große Wärmemengen gespeichert werden können, da hierzu die für den Phasenübergang notwendige Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie genutzt wird. Aus diesem Grund können im Vergleich zu fühlbaren Wärmespeichern wesentlich höhere Energiespeicherdichten erzielt werden. Ein weiterer Vorteil von Latentwärmespeichern besteht darin, dass das Material während des Phasenübergangs keine Temperaturänderung erfährt, wodurch eine Wärmeabgabe auf einem nahezu konstanten Temperaturniveau möglich ist. *Abbildung 2-8* stellt diesen Sachverhalt nochmals graphisch dar.

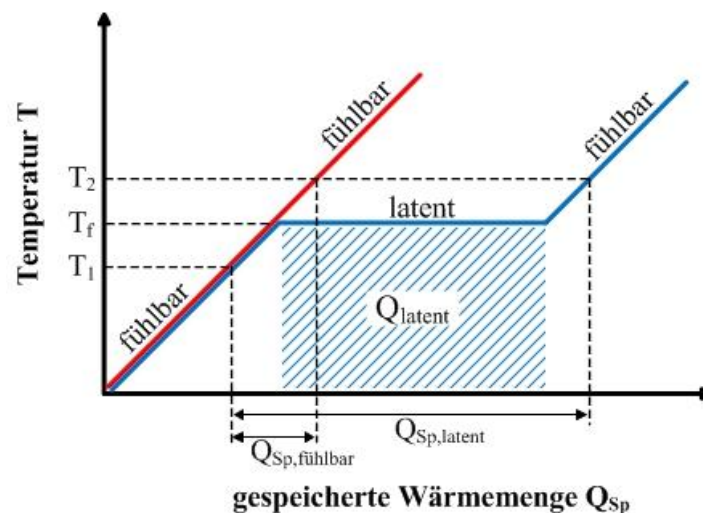


Abbildung 2-8: Speicherbare Wärmemenge durch Latentwärmespeicher

Entsprechend *Gleichung (2-2)* setzt sich die speicherbare Wärmemenge im Temperaturbereich T_1 bis T_2 aus der fühlbaren Wärmemenge der festen und flüssigen Phase und der Wärmemenge im Phasenübergang zusammen:

memenge, die während des Phasenübergangs freigesetzt wird, zusammen. Nach *Gleichung (2-3)* lässt sich die insgesamt speicherbare Wärmemenge berechnen. Die Enthalpiedifferenz Δh_f entspricht dabei der Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie und c_p der isobaren Wärmekapazität der flüssigen bzw. festen Phase des eingesetzten Materials. Da die Schmelzenthalpie wesentlich höhere Werte als die Wärmekapazität im flüssigen und festen Zustand aufweist, dominiert der Anteil der Schmelzenthalpie an der gesamten speicherbaren Wärmemenge:

$$Q_{Sp,latent} = Q_{f\ddot{u}hlbar,fest} + Q_{latent} + Q_{f\ddot{u}hlbar,fl\ddot{u}ssig} \quad (2-2)$$

$$Q_{Sp,latent} = m_{Sp} [c_{p,fest} (T_f - T_1) + \Delta h_f + c_{p,fl\ddot{u}ssig} (T_2 - T_f)] \quad (2-3)$$

Folgende Auflistung fasst einige wichtige Anforderungen zusammen, die an das verwendete Speichermaterial gestellt werden:

- » Phasenwechsel im entsprechenden Temperaturbereich
- » möglichst große Schmelzenthalpie
- » thermische Stabilität
- » geringe Volumenänderung
- » geringer Dampfdruck bei der maximalen Betriebstemperatur

Tabelle 2-3: Ausgewählte Phasenwechselmaterialien für den Hochtemperaturbereich [16]

Material	Schmelztemperatur [°C]	Dichte [kg/m ³]	Energiespeicherdichte [kWh/m ³]	Kosten [US\$/kg]
NaNO ₃	306	2260	125	0,20
KNO ₃	333	2110	156	0,30
KOH	380	2044	85	1,00
Salz - Keramik (NaCO ₃ - BaCO ₃ /MgO)	500 - 850	2600	300	2,00
NaCl	802	2160	280	0,15
Na ₂ CO ₃	854	2533	194	0,20
K ₂ CO ₃	897	2290	150	0,60

In der Literatur werden zahlreiche Materialien charakterisiert, die für den Einsatz in Latentwärmespeichern in Frage kommen. *Tabelle 2-3* gibt einen Überblick über wichtige thermophysikalische Eigenschaften ausgewählter Salze, die als Phasenwechselmaterialien im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden können.

Aufgrund der isothermen Wärmeabgabe während des Phasenübergangs, empfehlen sich Latentwärmespeicher insbesondere für den Einsatz in Solarkraftwerken zur solaren Direktverdampfung. Ein Konzept eines Speichersystems zur solaren Direktverdampfung wurde im Rahmen des ITES Projekts vom *DLR* in Zusammenarbeit mit der *Ed. Züblin AG* entwickelt. Dieses besteht aus drei verschiedenen Speichermodulen: einem Betonwärmespeicher zur Vorwärmung, einem Latentwärmespeicher auf Basis von Natriumnitrat (NaNO_3) zur Verdampfung und einem weiteren Betonwärmespeicher zur Überhitzung des WTF [26]. *Abbildung 2-9* verdeutlicht die Integration dieses Speicherkonzeptes in ein Parabolrinnenkraftwerk zur solaren Direktverdampfung. Dabei wird der Speicher zur Beladung mit überhitztem Dampf aus dem Solarfeld in umgekehrter Richtung durchströmt. Das heißt, der Dampf wird im Bereich der Überhitzung gekühlt (D), in der Verdampfungszone des Latentwärmespeichers kondensiert ($C \rightarrow B$) und schließlich in der Zone zur Vorwärmung ($B \rightarrow A$) unterkühlt. Anschließend wird das Wasser mit dem Speisewasser des Kraftwerkblocks gemischt und wieder dem Solarfeld zugeführt. Zur Verdampfung des WTF durchströmt dieses den Speicher in entgegengesetzter Richtung und entlädt somit den Speicher.

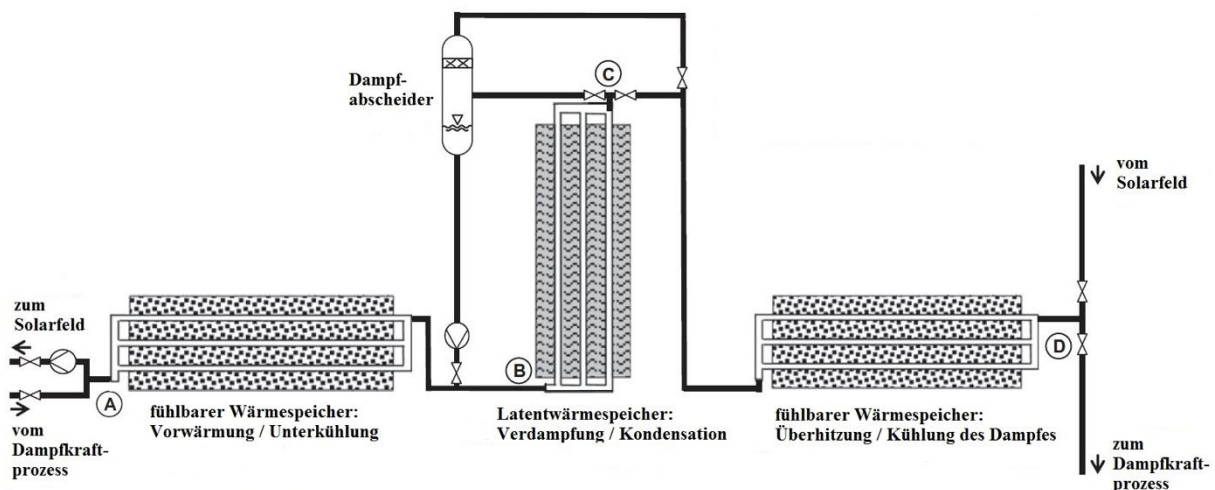


Abbildung 2-9: Integration eines thermischen Drei - Komponenten - Speichers in eine Parabolrinnenkraftwerk zur solaren Direktverdampfung [26]

Aktuelle Entwicklungen von Kraftwerkskomponenten zum Einsatz in Parabolrinnenkraftwerken mit solarer Direktverdampfung sind für Dampfparameter von 400 °C/110 bar und 500 °C/156 bar am Eingang des thermischen Speichers optimiert. Nach Birnbaum et. al scheinen letztere Dampfparameter zukünftiges Potential in Verbindung mit Latentwärmespeichern darzustellen [6].

Die Ausführungen zeigen, dass Latentwärmespeicher eine drei- bis viermal höhere Energiespeicherdichte als fühlbare Wärmespeicher erreichen können (vgl. *Tabelle 2-3, S. 16*). Das vorgestellte Speicherkonzept zur solaren Direktverdampfung verdeutlicht zudem, dass Latentwärmespeicher besonders geeignet sind, wenn das WTF ebenfalls einen Phasenwechsel durchläuft.

2.4 Thermochemische Wärmespeicher

Unter der Bezeichnung thermochemische Wärmespeicher werden Systeme zur Wärmespeicherung zusammengefasst, die auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen können.

Eine Möglichkeit zur Wärmespeicherung stellen Sorptionsspeicher dar. Deren Wärmeentwicklung bei der Entladung des Speichers ist auf die physikalische und chemische Adsorption von Molekülen an einen Feststoff bzw. deren Absorption in einer Flüssigkeit zurückzuführen. Die Wärmeentwicklung beruht dabei auf der Übertragung der kinetischen Energie des Moleküls an das Sorbens, wodurch die Sorptionsenergie in Form von Wärme freigesetzt wird. Bei der Sorption tritt also keine stoffumwandelnde Reaktion zwischen den beiden Stoffen auf, die Wärmeentwicklung beruht vielmehr auf physikalischen Kräften zwischen den beiden Stoffen. Gebräuchliche Sorptionsmaterialien stellen Zeolithe und Silikagel dar, die aufgrund ihrer starken Porosität eine sehr große innere Oberfläche aufweisen und deshalb große Mengen an Wasser adsorbieren können.

Ein weiteres Prinzip thermochemischer Wärmespeicherung basiert auf Nutzung exothermer reversibler chemischer Reaktionen. Der Unterschied im Vergleich zu den Sorptionsspeichern besteht darin, dass es zwischen den Reaktionspartnern zu einer Stoffumwandlung unter gleichzeitiger Freisetzung von Wärme kommt.

Das Grundprinzip einer exothermen chemischen Reaktion beschreibt *Gleichung (2-4)*. Durch das Zusammenführen zweier Komponenten *A* und *B* kommt es entsprechend der oben beschriebenen Mechanismen zu einer exothermen Reaktion, bei der sich die beiden Reaktionspartner zum Stoff *AB* verbinden und Wärme in Form der Reaktionsenthalpie ΔH_R freige-

setzt wird. Da es sich um eine reversible Reaktion handelt, lässt sich der Stoff AB unter Zufuhr von Wärme wieder in die Ausgangsstoffe A und B zerlegen. Je nach Aggregatzustand der Reaktionspartner handelt es sich um Gas - Gas, Flüssig - Gas oder Gas - Feststoff Reaktionen:



Die Motivation bei der Entwicklung thermochemischer Wärmespeicher ist die wesentlich höhere erreichbare Energiespeicherdichte, die je nach Reaktionssystem Werte von über 700 kWh/m^3 betragen kann [5]. Die Speicherdichte ist dabei maßgeblich von der bei der Reaktion freigesetzten Reaktionsenthalpie ΔH_R abhängig. Zusätzlich wird diese durch eine hohe Dichte ρ und eine geringe Porosität ε des Speichermaterials positiv beeinflusst. Außerdem reduziert eine niedrige molare Masse M das Speichervolumen und erhöht somit die Energiespeicherdichte zusätzlich. Nach Gleichung (2-5) lässt sich die volumetrische Energiespeicherdichte C eines thermochemischen Wärmespeichers berechnen:

$$C = \Delta H_R \cdot \frac{\rho \cdot (1 - \varepsilon)}{M} \quad (2-5)$$

Neben der höheren Energiespeicherdichte besteht ein weiterer Vorteil gegenüber fühlbaren und latenten Wärmespeichern darin, dass durch die getrennte und abgeschlossene Lagerung der beiden Reaktionspartner bei Umgebungstemperatur eine nahezu verlustfreie Langzeitzwärmespeicherung möglich ist. Insbesondere bei Gas - Feststoffreaktionen können die Reaktionspartner durch den unterschiedlichen Aggregatzustand einfach getrennt werden. Zusätzlich kann durch Veränderung des Druckes des gasförmigen Reaktionspartners neben der Regelung der Entladeleistung auch das Temperaturniveau der Be- und Entladung beeinflusst werden. Durch die Beladung bei einem niedrigen Partialdruck und der Entladung bei einem höheren Partialdruck, kann ein thermochemischer Speicher bei höheren Temperaturen entladen werden, als bei der Beladung notwendig sind. Auf diese Weise bietet der thermochemische Speicher die Möglichkeit, auch als Wärmetransformator bzw. chemische Wärmepumpe genutzt zu werden. Thermochemische Wärmespeicher stehen jedoch noch am Beginn ihrer Entwicklung und es gibt eine Vielzahl von Herausforderungen bzgl. des komplexen Systemaufbaus und des Wärme- und Stofftransportes.

Bei der Auswahl eines Reaktionssystems für den Einsatz in thermochemischen Wärmespeichern sind folgende Anforderungen zu berücksichtigen:

- » vollständig reversible Reaktion
- » Zyklenstabilität
- » große Reaktionsenthalpie
- » Gleichgewichtslage im erforderlichen Temperatur- und Druckbereich
- » ausreichend schnelle Reaktionskinetik
- » keine Toxizität und Sicherheitsrisiken
- » kommerzielle Verfügbarkeit und niedrige Kosten

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits unterschiedlichen Reaktionssystemen hinsichtlich ihrer Eignung als Wärmespeicher untersucht [40]. Gleichzeitig wurde sich mit Fragen der Prozessintegration sowie der Reaktorauslegung und -modellierung beschäftigt [10; 42]. In *Tabelle 2-4* sind einige zur Wärmespeicherung geeignete Reaktionssysteme zusammengestellt. Darunter sind Systeme die mit Reaktionstemperaturen von deutlich unter 100 °C im Niedertemperaturbereich eingesetzt werden können sowie bis hin zu Reaktionstemperaturen von fast 1 000 °C für den Einsatz im Hochtemperaturbereich.

Tabelle 2-4: Ausgewählte chemische Reaktionssysteme zur thermochemischen Energiespeicherung [21]

Reaktionstyp	Reaktion	Temperaturbereich [°C]
Dehydratisierung von Salzhdraten	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$	100 - 150
	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$	150 - 200
	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	210 - 260
Deammonierung von Ammoniakaten anorganischer Chloride	$\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	25 - 100
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_3$	40 - 120
	$\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	40 - 160
Thermische Dehydrierung von Metallhydriden	$\text{MgH}_2 \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{H}_2$	200 - 400
	$\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Ni} + 2 \text{H}_2$	150 - 300
Dehydratisierung von Metallhydroxiden	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	250 - 350
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	450 - 550
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	700 - 800
Decarboxilierung von Metallcarbonaten	$\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}_2$	100 - 150
	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	350 - 450
	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	850 - 950
Reduktion von Metalloxiden	$\text{MnO}_2 \rightleftharpoons 0,5 \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{O}_2$	

Die Übersicht zeigt, dass eine Vielzahl von Reaktionssystemen für den Einsatz in einem thermochemischen Wärmespeicher zur Verfügung steht. Für die Realisierung eines effizienten Wärmespeichers ist dabei von besondere Bedeutung, dass die aus dem Anwendungsprozess resultierenden Betriebsparameter mit dem Temperaturbereich des Reaktionssystems übereinstimmen.

2.5 Thermochemische Eigenschaften von Calciumhydroxid

Die Untersuchungen dieser Arbeit konzentrieren sich auf die thermochemische Wärmespeicherung mittels Calciumhydroxid. Die Eignung dieses Materials zur Wärmespeicherung wurde durch Untersuchungen von Schaubé hinreichend dargelegt [39]. Die Vermessungen im Labor zeigten die Zyklenstabilität und Reversibilität der Reaktion sowie eine ausreichend schnelle Reaktionskinetik. Der Temperaturbereich der Reaktion bis 550 °C stimmt zudem mit den Anforderungen eines linienfokussierenden Solarkraftwerks überein. In einem ersten Laborreaktor wurde die Ein- und Ausspeicherung von Wärme in Situ nachgewiesen. Im Folgenden werden daher die wichtigsten thermochemischen Eigenschaften von Ca(OH)_2 zusammengefasst, die z.T. auf Untersuchungen von Schaubé basieren.

2.5.1 Technischer Kalkkreislauf

Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) ist in der Natur als sehr selten vorkommendes Mineral Portlandit zu finden. Aufgrund des geringen Vorkommens erfolgt die großtechnische Herstellung aus Calciumcarbonat (CaCO_3) über das Zwischenprodukt Calciumoxid (CaO). Im Vergleich zu Ca(OH)_2 stellt Calciumcarbonat eine der am weitesten verbreiteten Verbindungen auf der Erde dar und bildet den Hauptbestandteil von Kalkstein, Marmor, Dolomit und Kreide. In den Gesteinen tritt es überwiegend in Form der Minerale Calcit, Aragonit und Vaterit auf. Die Umwandlung von Calciumcarbonat zu CaO und Ca(OH)_2 und anschließender Rückumwandlung zu CaCO_3 , wird als technischer Kalkkreislauf bezeichnet. Bei einer Temperatur von 898 °C erfolgt die Reaktion von Calciumcarbonat zu Calciumoxid, wodurch CO_2 abgespalten wird. Dies wird als „Kalkbrennen“ und das Calciumoxid als „gebrannter Kalk“ bezeichnet. Die anschließende Zugabe von H_2O bewirkt eine stark exotherme Reaktion und es bildet sich Calciumhydroxid. Dieser Vorgang wird auch als „Kalklöschen“ und das Produkt, Ca(OH)_2 , als „gelöschter Kalk“ bezeichnet. Diese exotherme Reaktion stellt auch die Basis zur thermo-

chemischen Wärmespeicherung mittels Calciumhydroxid dar. Durch Abgabe von H_2O und Aufnahme von CO_2 entsteht wiederum $CaCO_3$. Der Kalkkreislauf ist damit geschlossen. Diese chemische Reaktion wird auch als abbinden bezeichnet und bildet im Bauwesen die Grundlage für das Erhärten von Kalkmörtel und Putz. Technische Verwendung findet Calciumhydroxid zudem als Zuschlagstoff bei der Stahlherstellung, als Füllstoff in der Papierindustrie und in Streichfarben und als mineralischer Dünger in der Landwirtschaft [41]. Die schematische Darstellung des technischen Kalkkreislaufes in *Anhang A.1* verdeutlicht die einzelnen Reaktionsschritte zusätzlich.

2.5.2 Verwendetes Calciumhydroxid zur Wärmespeicherung

Für die experimentellen Untersuchungen wird Weißkalkhydrat mit der Bezeichnung „iP500“ der Firma *HeidelbergCement AG* verwendet. Das Material weist die in *Tabelle 2-5* aufgeführte Zusammensetzung auf. Die Glühverluste werden mit 24,5 Gew.-% bei 1 050 °C angegeben. Die Reinstoffdichte beträgt 2 240 kg/m³. Nach Angaben des Herstellers wird eine Schüttdichte $\rho_{Schütt}$ nach DIN EN 459-2:2002 von ca. 470 kg/m³ und eine mittlere Korngröße von $d_{50} \approx 5 \mu m$ angegeben. Daraus resultiert eine Porosität von $\varepsilon = 0,79$ [15].

Tabelle 2-5: Zusammensetzung des verwendeten $Ca(OH)_2$ in [m-%] [15]

$Ca(OH)_2$	CO_2	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO_2	SO_3
97	0,5	0,4	0,3	0,1	0,2	0,5	< 0,05	< 0,1

Die Produktdaten des verwendeten Calciumhydrats entsprechen denen des von Schaubе verwendeten Materials. Im Folgenden werden deshalb die von Schaubе bestimmten Materialwerte verwendet [39].

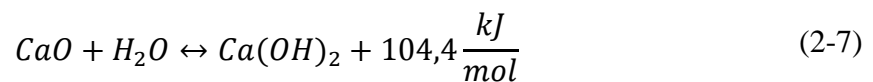
2.5.3 Reaktionsgleichung und Reaktionsenthalpie

Die allgemeine Reaktionsgleichung des $Ca(OH)_2/CaO$ - Reaktionssystems kann wie folgt angegeben werden:



Demnach reagiert 1 mol Calciumoxid und 1 mol Wasser zu 1 mol Calciumhydroxid unter Freisetzung der Reaktionsenthalpie ΔH_R . Die Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) lässt sich anhand tabellierter Werte nach Malcolm [30] berechnen. Aus diesen ergibt sich eine Standardreaktionsenthalpie von 109,17 kJ/mol (vgl. *Anhang A.I*).

Für abweichende Temperatur- und Druckbereiche lassen sich in der Literatur unterschiedliche Angaben zur Reaktionsenthalpie finden. Halstead und Moore [14] geben für den Temperaturbereich von 300 - 510 °C und Dampfdrücken bis 1 bar eine Reaktionsenthalpie von 104,3 kJ/mol an. Samms und Evans [38] haben sich mit der thermischen Zersetzung von Ca(OH)_2 bei Dampfdrücken bis 50 bar und 800 °C beschäftigt und bestimmen eine Reaktionsenthalpie von 94,6 kJ/mol. Nach Schaubé [39] ergibt sich aus experimentellen Untersuchungen eine Reaktionsenthalpie von 106,8 kJ/mol. L'vov [23] ermittelt die Reaktionsenthalpie aus theoretischen Berechnungen nach der „*third-law method*“ und bestimmt einen Wert von 103,9 kJ/mol. Schaubé arbeitet in Ihren weiteren Betrachtungen mit einem Mittelwert aus den experimentell bestimmten Enthalpien von $\Delta H_R = 104,4$ kJ/mol. Auf diesen Wert wird sich im Folgenden auch im Rahmen dieser Arbeit bezogen. Damit lässt sich die Reaktionsgleichung entsprechend *Gleichung (2-7)* angeben:



2.5.4 Prinzip von Le Chatelier und thermodynamisches Gleichgewicht

Die Kenntnis über das thermodynamische Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist für den Einsatz des Reaktionssystems in einem thermischen Speicher von besonderem Interesse, da dieses Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Temperatur T , Druck p und Stoffmenge n der Reaktion gibt.

Das Prinzip von Le Chatelier, auch genannt als das Prinzip vom kleinsten Zwang, beschreibt qualitativ, wie sich ein chemisches System verhält, auf das ein äußerer Zwang ausgeübt wird:

„Übt man auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, durch Druck- oder Temperaturänderung einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht, und zwar so, dass sich infolge dieser Störung ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang vermindert ist.“

Daraus kann gefolgert werden, dass eine Temperaturerhöhung bei exothermen chemischen Reaktionen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Ausgangsstoffe, bei endothermen Reaktionen in Richtung der Endprodukte führt [37].

Quantitativ kann das thermochemische Gleichgewicht durch die freie Enthalpie G , auch Gibbs - Energie genannt, ausgedrückt werden. Demnach ergibt sich der Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion gemäß *Gleichung (2-8)* aus dem Minimum der Gibbs - Funktion:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0 \quad (2-8)$$

Der letzte Term beschreibt dabei die Potentialdifferenz der an der Reaktion beteiligten Stoffe und ist als die molare Reaktions - Gibbs Funktion definiert. Für das chemische Gleichgewicht gilt, dass die chemischen Potentiale der Edukte gleich der chemischen Potentiale der Produkte sind. Somit liegt im Gleichgewichtszustand keine chemische Potentialdifferenz vor, die es dem System erlaubt Arbeit zu verrichten. Aus diesem Grund gilt für das thermodynamische Gleichgewicht, dass der letzte Term null ergibt.

Die Lage des thermochemischen Gleichgewichts wird durch die Gleichgewichtskonstante K beschrieben. Laufen sowohl Hin-, als auch Rückreaktion gleich schnell ab, befindet sich das System im thermochemischen Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante ist in diesem Zustand als $K = 1$ definiert. Die Gibbs - Energie ist im thermochemischen Gleichgewicht null. Ist die Gleichgewichtskonstante größer als eins, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte, bei Werten kleiner eins liegt das Gleichgewicht stärker auf Seite der Edukte. *Gleichung (2-9)* stellt den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante und der Gibbs - Energie dar. Nach dieser lässt sich die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion berechnen:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_R H(p_0, T)}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S(p_0, T)}{R} \quad (2-9)$$

Die Gleichgewichtskonstante kann auch über das Verhältnis der Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Stoffe bestimmt werden, welches entsprechend durch *Gleichung (2-10)* ausgedrückt wird. Für das betrachtet $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Reaktionssystem kann auf diese Weise mit der nach *Gleichung (2-9)* berechneten Gleichgewichtskonstante der Wasserdampfpartialdruck für die entsprechende Gleichgewichtsbedingung bestimmt werden.

$$K_P = \prod_{i=1}^N \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad (2-10)$$

Auf Basis der dargelegten thermochemischen Zusammenhänge, werden die jeweiligen theoretischen Gleichgewichtslagen des $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Reaktionssystem in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck anhand tabellierter Werte nach Barin [4] berechnet. *Abbildung 2-10* zeigt die Gleichgewichtsgerade des Reaktionssystems in der Arrheniusdarstellung. Die berechneten Werte, auf denen die Gleichgewichtsgerade beruht, sind im *Anhang A.3* zusammengefasst.

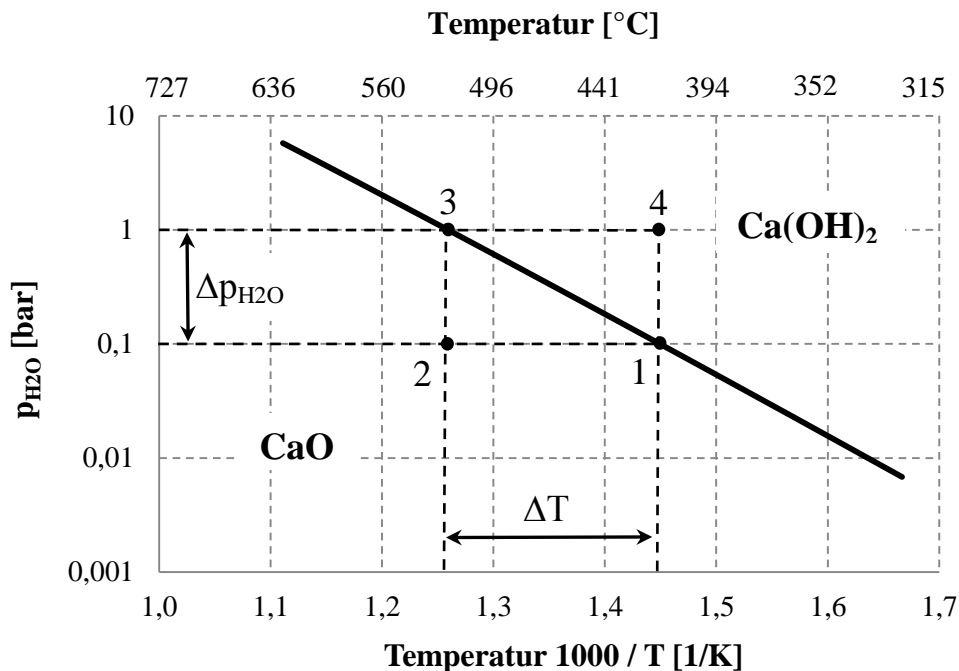


Abbildung 2-10: Gleichgewichtslagen des $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{CaO}$ - Reaktionssystems

Aus der *Abbildung 2-10* lässt sich bei einem Wasserdampfpartialdruck von 1 bar eine Gleichgewichtstemperatur von 520 °C ablesen. Die relevanten Werte zur Berechnung der Gleichgewichtslage sind in *Anhang A.3* tabelliert. Außerdem wird anhand der *Abbildung 2-10* deutlich, dass bei einem Absenken des Wasserdampfpartialdrucks, gleichzeitig die Gleichgewichtstemperatur sinkt. Umgekehrt steigt die Gleichgewichtstemperatur, bei Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks. Dieser Zusammenhang lässt sich gezielt nutzen, um die Reaktionsrichtung zu beeinflussen und zudem eine Wärmetransformation zu erreichen.

Anhand der in *Abbildung 2-10* eingetragenen Schritte kann die grundlegende Funktionsweise eines thermochemischen Wärmespeichers unter Ausnutzung der Wärmetransformation

erläutert werden: ausgehend vom Zustand (1) ($p_{H_2O} = 0,1 \text{ bar}$, $T_{eq} = 420 \text{ °C}$) wird die Systemtemperatur über die vorliegende Gleichgewichtstemperatur angehoben (Zustand (2)). Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird somit auf das Reaktionssystem ein äußerer Zwang ausgeübt, in Folge dessen die endotherme Bildungsreaktion von Calciumoxid begünstigt wird. Dieser Vorgang stellt die Beladung des thermochemischen Wärmespeichers dar. Für die Entladung des Speichers muss folglich ein Zustand herrschen, der die exotherme Bildungsreaktion forciert. Wird dazu der Wasserdampfpartialdruck angehoben und während der sich einstellenden Reaktion kontinuierlich Wasserdampf zugeführt und gleichzeitig die Systemtemperatur durch Kühlen konstant gehalten, wird die exotherme Reaktion begünstigt und eine entsprechende Wärmemenge freigesetzt (Zustand (3) zu Zustand (4)). Da bei einem Wasserdampfpartialdruck von 1 bar die Gleichgewichtstemperatur bei 520 °C liegt, läuft die exotherme Reaktion bei höheren Temperaturen ab, als die endotherme Reaktion erfordert hat. Der thermochemische Speicher lässt sich somit in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck bei geringeren Temperaturen beladen, als bei der Entladung durch die exotherme Reaktion erreicht werden. Dieser Vorgang wird als Wärmetransformation, bzw. chemische Wärmepumpe, bezeichnet.

Wie in *Abschnitt 2.5.3* dargelegt, hat Schaubé aus experimentell ermittelten Werten bei einem Wasserdampfpartialdruck von 1 bar eine etwas geringere Gleichgewichtstemperatur von 505 °C ermittelt. Dabei hat sie eine Reaktionsenthalpie von 106,8 kJ/mol bestimmt. Abgeleitet aus den zuvor aufgeführten thermodynamischen *Gleichungen (2-9)* und *(2-10)* lässt sich auf Basis dieser Werte *Gleichung (2-11)* zur Berechnung der tatsächlichen Gleichgewichtslage aufstellen. Die Gleichung gilt für das $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ - Reaktionssystem und für den von Schaubé untersuchten Temperatur und Druckbereich von $p_{H_2O} = 371 - 956 \text{ mbar}$.

$$\ln\left(\frac{p_{H_2O}}{[\text{bar}]}\right) = -12,845 \text{ K} \cdot \frac{1000}{T} + 16,508 \quad (2-11)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Gleichgewichtslage liegt in guter Näherung zu dem von Samms und Evans ($T_{eq} = 510 \text{ °C}$, $p_{H_2O} = 1 \text{ bar}$) [38] und Halstead und Moore ($T_{eq} = 511 \text{ °C}$, $p_{H_2O} = 1 \text{ bar}$) [14] in experimentellen Untersuchungen bestimmten thermochemischen Gleichgewicht.

2.5.5 Energiespeicherichte

Gemäß *Gleichung (2-5)* (vgl. *S. 19*) lässt sich mit der in *Abschnitt 2.5.3* angegebenen Reaktionsenthalpie die theoretische Energiespeicherichte des Reaktionssystems berechnen. Neben der Reaktionsenthalpie ist die Energiespeicherichte maßgeblich von der Dichte und der Porosität der Schüttung abhängig. Da das Speichermaterial jedoch je nach Reaktionszustand aus unterschiedlichen Anteilen von Calciumoxid und Calciumhydroxid besteht, wird die Dichte des Bettmaterials nach *Gleichung (2-12)* in Abhängigkeit vom Umsatz und der Dichte der einzelnen Materialien bestimmt:

$$\rho_{Bett} = (1 - X) \cdot \rho_{CaO} + X \cdot \rho_{Ca(OH)_2} \quad (2-12)$$

Da sich die Energiespeicherichte mit dem Umsatz ändert, wird diese im Folgenden auf die geringere Dichte von Calciumhydroxid bezogen. Dies stellt den ungünstigeren Fall dar, da die Dichte von $Ca(OH)_2$ mit $\rho = 2\,240\text{ kg/m}^3$ geringer als die von Calciumoxid ($3\,370\text{ kg/m}^3$) ist. In Abhängigkeit von der Porosität der Materialschüttung ergibt sich bei $\varepsilon = 0,5$ eine theoretische Energiespeicherichte von 438 kWh/m^3 , bzw. 175 kWh/m^3 bei $\varepsilon = 0,8$. Die Werte zur Berechnung der theoretischen Energiespeicherichte sind in *Tabelle 2-6* zusammengefasst.

Tabelle 2-6: Theoretische Energiespeicherichte des $Ca(OH)_2/CaO$ - Reaktionssystems

	$Ca(OH)_2$	
Reaktionsenthalpie ΔH_R [kJ/mol]	104,4	
Dichte ρ [kg/m ³]	2240	
Molare Masse M [g/mol]	74,093	
Porosität ε	0,5	0,8
Energiespeicherichte [kWh/m ³]	438	175

3 Motivation und Ziel der Arbeit

Die vorhergehenden Kapitel zeigen, dass für die Anwendung in konzentrierenden Solarkraftwerken verschiedene Speicherkonzepte eingesetzt bzw. entwickelt werden.

Flüssigsalzspeicher stellen die derzeit einzigen kommerziell eingesetzten Wärmespeicher in Solarkraftwerken dar. Die verwendete Kalium- Natriumnitratschmelze zeichnet sich durch ihre thermische Stabilität, geringen Kosten und guten Handhabbarkeit aus. Ein zentrales Problem stellt jedoch die relativ hohe Kristallisationstemperatur dar, die eine permanente Beheizung der Rohrleitungssysteme erfordert. Die aufwendige und kostenintensive Verrohrung und der Energieaufwand für die zusätzliche Beizung sind wesentliche Gründe, die Entwicklung alternativer Speicherkonzepten für solarthermische Kraftwerke weiter voranzutreiben.

Betonwärmespeicher stellen durch geringe Investitions- und Wartungskosten, einer sehr guten Zyklenstabilität und vergleichbarer thermischer Beständigkeit eine attraktive Alternative zu Flüssigsalzspeichern dar. Im Kraftwerksmaßstab bedingt jedoch die Installation einer Vielzahl von Modulen einen hohen Bauaufwand. Ein bedeutender Nachteil beider Speicherkonzepte stellt die vergleichsweise niedrige Energiespeicherdichte von $70 - 80 \text{ kWh/m}^3$ ($\Delta T = 100 \text{ K}$) dar.

Mit $80 - 300 \text{ kWh/m}^3$ erreichen Latentwärmespeicher deutlich höhere Energiespeicherdichten und bieten im Vergleich zu fühlbaren Wärmespeichern zudem den Vorteil, dass die Wärmeabgabe auf einem konstanten Temperaturniveau erfolgt. Derzeit befinden sich Latentwärmespeicher für Solarkraftwerke noch in der Entwicklungsphase, verschiedene Salzmischungen versprechen jedoch ein weites Anwendungsfeld im Temperaturbereich von 300 bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Motivation der Entwicklung thermochemischer Wärmespeicher liegt in zahlreichen Vorteilen gegenüber der genannten Wärmespeicherkonzepte begründet: die vielfach höhere Energiespeicherdichte und der weite Temperaturbereich zahlreicher Reaktionssysteme, die Besonderheit der thermochemischen Wärmespeicherung, dass während der Speicherphase keine Wärmeverluste auftreten, sowie die regelbare Be- und Entladeleistung über die Steuerung der Reaktion durch Variation von Druck und Temperatur, stellen einige vielversprechende Aspekte der thermochemischen Wärmespeicherung dar.

Wie bereits erläutert, ist das Reaktionssystem $\text{Ca(OH)}_2 / \text{CaO}$ von besonderem Interesse zur thermochemischen Wärmespeicherung, insbesondere für den Einsatz in Parabolrinnenkraftwerken.

Im Vergleich zu den derzeitigen Wärmespeichern für den Hochtemperaturbereich, lässt sich durch die hohe Reaktionsenthalpie von 104,4 kJ/mol zudem eine theoretische Energiespeicherdichte von bis zu 440 kWh/m³ ($\varepsilon = 0,5$) erreichen. Dies entspricht einer fünf- bis sechsfach höheren Energiespeicherdichte als Flüssigsalz- oder Betonwärmespeicher. Die hohe Verfügbarkeit und die geringen Kosten des Speichermaterials unterstreichen letztlich das Interesse an diesem Reaktionssystem.

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals ein Versuchsstand zur thermochemischen Wärmespeicherung im Technikumsmaßstab aufgebaut und in Betrieb genommen. Basierend auf Voruntersuchungen wurde dazu ein Festbettreaktor für die experimentelle Untersuchung von Reaktionssystemen zur thermochemischen Wärmespeicherung im Hochtemperaturbereich entwickelt. Nach dem Aufbau der Versuchsanlage und der Installation der Messtechnik sollen erste Versuche den Funktionsnachweis der Anlage und die prinzipielle Eignung des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystem zur thermochemischen Wärmespeicherung erbringen.

Im Zuge weiterer Untersuchungen werden Messungen hinsichtlich der maximal speicherbaren Wärmemenge, der maximalen Leistung sowie der Nennleistung des Wärmespeichers durchgeführt. Darauf aufbauend sollen erste Aussagen zur experimentell erzielbaren Energiespeicherdichte, der realisierbaren Wärmetransformation sowie des Reaktionsumsatzes abgeleitet werden.

4 Inbetriebnahme und Versuchsaufbau

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über den allgemeinen Anlagenaufbau und die wichtigsten Einzelkomponenten gegeben. Außerdem wird die installierte Messtechnik erläutert, mit Hilfe derer die Versuche dokumentiert und ausgewertet werden.

4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Abbildung 4-1 zeigt das Anlagenschema, der für die Versuche verwendeten Anlage. Kern der Anlage ist der Versuchsreaktor, in dem sich das für die Wärmespeicherung verwendete Material Calciumhydroxid befindet. Vorgeschaltete Lufterhitzer versorgen den Reaktor mit erwärmter Luft, die durch Wärmeübertragerplatten durch den Reaktor geleitet wird. Es handelt sich damit um ein indirektes Wärmeübertragungskonzept. Die Lufterhitzer werden mit Druckluft versorgt, die zunächst aus der Umgebung durch einen Kompressor angesaugt und verdichtet wird. Der drehzahlgeregelte Schraubenkompressor mit einer Leistung von 20 kW_{el} verdichtet einen Volumenstrom zwischen 70,2 und 193,2 m_N³/h auf einen Betriebsdruck von 5 - 13 bar.

Zur Trocknung der Druckluft kommt ein Kälte - Drucklufttrockner der Firma *FST GmbH* zum Einsatz. Dieser Kältetrockner ist für die Trocknung von Druckluftströmen bis 14 bar auf Drucktaupunkte bis +3 °C konzipiert. Der Kältetrockner arbeitet mit zwei Wärmeübertrager, einer Vorkühlung mit Wärmerückgewinnung und einem weiteren, mit dem Kältemittelkreislauf gekühlten Wärmeübertrager. Der maximale Volumenstrom beträgt 300 m_N³/h und die zulässigen Betriebstemperaturen der Druckluft liegen zwischen +2 und +55 °C.

Für direkt durchströmte Reaktoren ist nach der Trocknung eine zusätzliche CO₂ - Abscheidung vorgesehen. Diese ist notwendig um etwaige Nebenreaktionen des Speichermaterials mit CO₂ zu unterbinden. Die CO₂ - Abscheidung erfolgt durch einen Adsorptionstrockner des Typs *DPS 80 (A)*. Durch diesen lässt sich bei einem Betriebsdruck von 6 bar (ü) ein maximaler Druckluftstrom von 130 m_N³/h verarbeiten. Der Druckverlust, der durch den Adsorptionstrockner entsteht liegt bei 0,15 bar, die Einsatzgrenzen betragen +1 °C bis +50 °C. Die CO₂ - Abscheidung geschieht durch ein Molekularsieb und Silikagel als Adsorptionsmittel. Am Austritt des Trockners wird ein Rest - CO₂ - Gehalt von unter 10 ppm erreicht. An-

schließlich wird die Druckluft in einem 1 000 l Druckluftbehälter zwischengespeichert, durch den die Anlage mit einem konstanten Druckluftstrom versorgt wird.

Zur Regelung des Luftmassenstroms sind vor den Lufterhitzern zwei Massenstromregler (MFC I und MFC II) installiert, über die die Lufterhitzer mit einem stufenlos regelbaren Luftmassenstrom versorgt werden. Durch die Lufterhitzer wird die Luft anschließend auf Temperaturen von bis zu 700 °C erhitzt und dem Reaktor zugeführt. Um Wärmeverluste zu reduzieren, sind die Rohrleitungen und Flansche nach den Lufterhitzern mit Heizmatten und Heizmanschetten beheizt und entsprechend isoliert. Die Restwärme der Abluft nach dem Reaktor wird über einen Abgasrückkühler gekühlt und anschließend über die Abluftanlage an die Umgebung abgegeben.

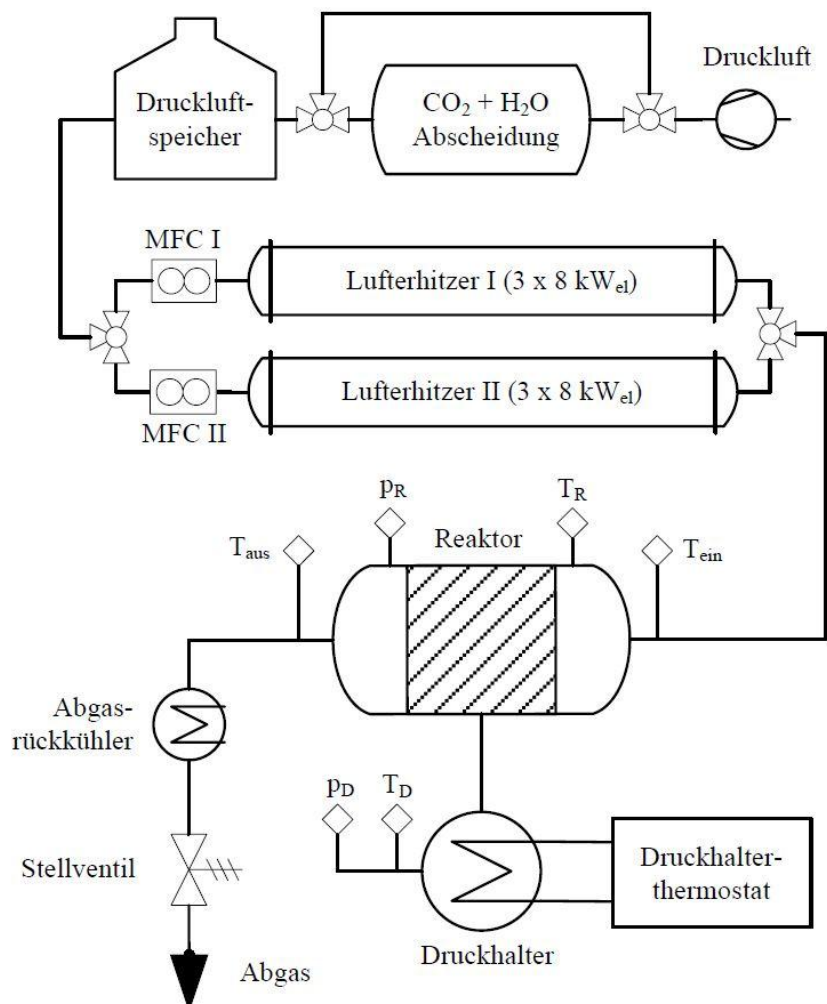


Abbildung 4-1: Schema der Versuchsanlage zur thermochemischen Wärmespeicherung

4.2 Festbettreaktor

Der Versuchsreaktor ist eine Sonderanfertigung der Firma *DEG Engineering GmbH*. Die Abmessungen des Reaktors betragen $860 \times 269 \times 293 \text{ mm}^3$ und er weist ein effektives Speichermaterialvolumen von 45 l auf. Um eine entsprechende Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten, ist der Reaktor vollständig aus einem austenitischen, rostfreien Edelstahl (Werkstoff - Nr. 1.4404) gefertigt. Dadurch erreicht der Reaktor eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 600°C , wobei er reaktionsgasseitig für einen Druck von 1,5 bar (ü) und luftseitig für einen Druck von 5 bar (ü) ausgelegt ist. Die Nennlast des Reaktors wurde anhand von Simulationsrechnungen auf 5 kW_{th} ausgelegt, bei Maximallastbetrieb soll eine Leistung $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ erreicht werden [42; 10].

Wie aus *Abbildung 4-2* hervorgeht, strömt das Wärmeträgerfluid durch 10 Thermobleche durch den Reaktor. Das Speichermaterial und das Wärmeträgerfluid sind somit stofflich voneinander getrennt, was einem indirekten Reaktorkonzept entspricht. Die Wärmeübertragerplatten sind in einem Abstand von 20 mm angebracht und so konzipiert, dass eine durchgehende Schweißnaht in der Mitte, diese in zwei voneinander unabhängige Bereiche unterteilt. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, den Reaktor modular zu betreiben, was bedeutet, dass die Leistung von 100 % auf 50 % reduziert werden kann, wenn der Reaktor nur zur Hälfte befüllt wird. Dazu verfügen die Wärmeübertragerplatten über jeweils zwei Eingangs- und Ausgangsflansche die ausschließlich den oberen bzw. unteren Bereich der Thermobleche versorgen.

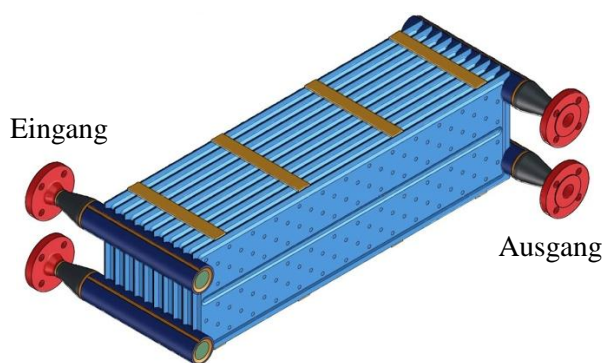


Abbildung 4-2: CAD-Zeichnung des Thermoblechregisters

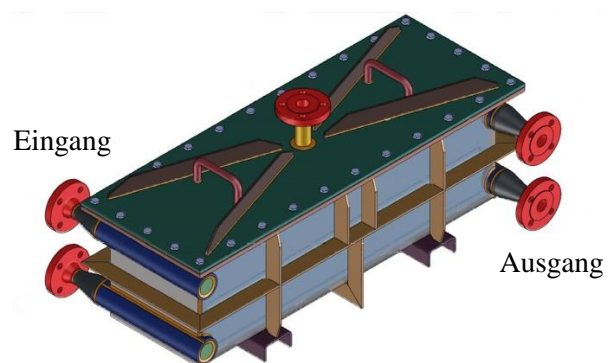


Abbildung 4-3: CAD-Zeichnung des Reaktors

Der Reaktor verfügt über einen weiteren Flansch am Deckel (vgl. *Abbildung 4-5*), über den der Wasserdampf dem Materialraum des Reaktors zu- bzw. abgeführt wird. An diesem Flansch ist der Druckhalter angeschlossen (vgl. *Kapitel 4.3*). Der Deckel lässt sich über eine

Flanschverbindung mit 28 Schrauben am Gehäuse befestigen und zur Befüllung des Reaktors abnehmen. Eine spezielle Hochtemperaturdichtung stellt während des Betriebs die Dichtigkeit des Systems sicher.

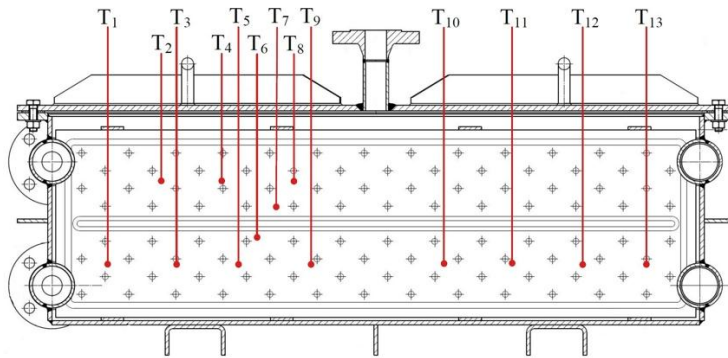


Abbildung 4-4: Position der Thermoelemente im mittleren Kanal

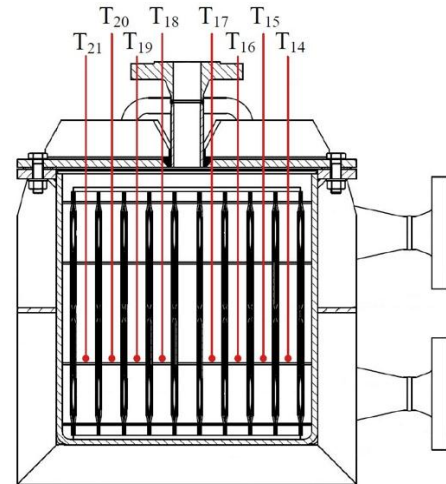


Abbildung 4-5: Position der Thermoelemente in Seitenansicht

Die Temperaturerfassung während der Versuche erfolgt über 21 Mantelthermoelemente im Reaktor. Dazu befinden sich 8 Thermoelemente längs der Strömungsrichtung in einem Abstand von jeweils 10 cm im mittleren Kanal (T_1 , T_3 , T_5 , T_9 , T_{10} , T_{11} , T_{12} und T_{13}). Diese Thermoelemente sind in einer Tiefe von 75 % der Schüttungshöhe positioniert. Im selben Kanal befinden sich zusätzlich drei weitere Messstellen in einer Tiefe von 25 % (T_2 , T_4 und T_8) und zwei in einer Tiefe von 42 % (T_7) bzw. 58 % (T_6) der Schüttungshöhe. Zusätzlich soll das Verhalten des Materials in den parallel verlaufenden Schüttungskälen betrachtet werden. Dazu sind auf halber Reaktorlänge jeweils ein Thermoelement in jedem parallel verlaufenden Kanal in einer Tiefe von 75 % eingebracht (T_{14} - T_{21}). Die Thermoelemente werden über spezielle Swagelok - Verbindungen im Deckel des Reaktors eingeführt, die die Dichtigkeit während des Betriebs sicherstellen. Zur Verdeutlichung sind die Positionen der Thermoelemente in *Abbildung 4-4* und *Abbildung 4-5* grafisch dargestellt.

Der gesamte Reaktor wird zusätzlich von außen mit Heizschnüren beheizt. Die externe Beheizung ist notwendig, um große Temperaturgradienten zwischen der Reaktorauswand und den Thermoblechen zu vermeiden. Neben der Reduzierung von Wärmeverlusten, werden auf diese Weise auftretende Thermospannungen zwischen den Thermoblechen und dem Re-

aktorgehäuse reduziert. Eine zusätzliche Wärmedämmung reduziert die Wärmeverluste an die Umgebung.

Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 zeigen den Reaktor mit dem innenliegenden Thermoblechregister und den Deckel des Reaktors mit den installierten Thermoelementen.



Abbildung 4-6: Reaktor mit Thermoblechen

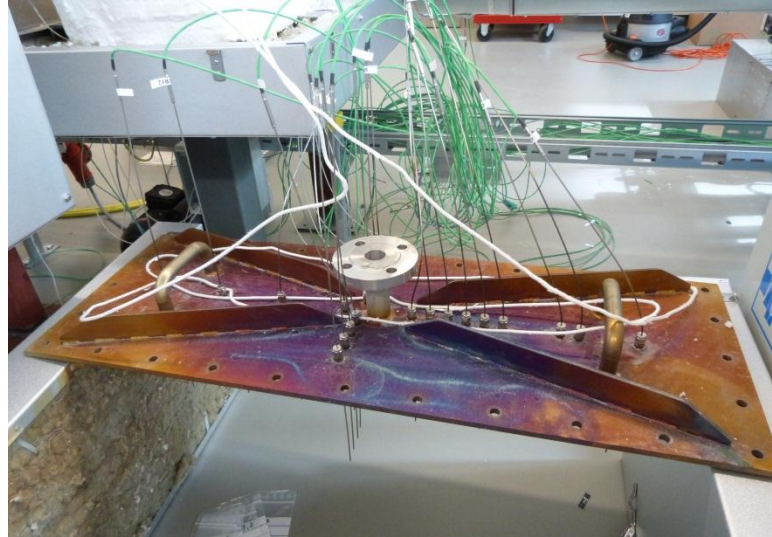


Abbildung 4-7: Reaktordeckel mit Thermoelementen

4.3 Verdampfer und Kondensator

Der Verdampfer bzw. Kondensator wird auch als Druckhalter bezeichnet. Dieser stellt den für die Hydratisierungsreaktion notwendigen Wasserdampf zur Verfügung bzw. kondensiert den bei der Dehydratisierung freiwerdenden Wasserdampf. *Abbildung 4-8* zeigt das Schema des Druckhaltersystems. Dieses abgeschlossene System realisiert eine kontrollierte Zu- und Abfuhr des Reaktionsgases und ermöglicht dessen Bilanzierung.

Der Druckhalter besteht aus einem Rohrbündelwärmeübertrager, der mantelseitig mit Wasser gefüllt ist und rohrseitig von Thermoöl durchströmt wird. Das Thermoöl wird durch einen Umwälzthermostat der Firma *Huber (Unistat 510w)*, der in einem Temperaturbereich von -50 bis +250 °C arbeitet, temperiert und durchströmt den Druckhalter von unten nach oben. Der Druckhalter verfügt wasserseitig über ein Volumen von etwa 8,5 l und wird manuell befüllt.

Über eine beheizte Rohrleitung wird der Wasserdampf während der Verdampfung in den Reaktor geleitet. Die Beheizung ist erforderlich, um ein Kondensieren des Wasserdampfes in

der Rohrleitung zu verhindern. Um vor dem Versuchsbeginn im Druckhalter die gewünschte Dampfatmosfera aufzubauen, kann der Druckhalter durch ein Absperrventil vom Reaktor getrennt werden. Eine Vakuumpumpe ermöglicht die Evakuierung des Systems, um eine reine Wasserdampfatmosfera sicherzustellen und den erforderlichen Unterdruck aufzubauen. Am Ausgang des Reaktors und Druckhalters können über einen Absolutdrucksensor (vgl. *Kapitel 4.5.2*) und ein Thermoelement (vgl. *Kapitel 4.5.1*) die Dampfparameter ermittelt werden. Um einen Vergleich zwischen dem gemessenen Druck und dem zur Wassertemperatur gehörenden Dampfdruck herstellen zu können, wird über ein weiteres Thermoelement die Wassertemperatur im Druckhalter bestimmt. Dies ermöglicht eine Aussage über den Fremdgasanteil im System treffen zu können. In einem Messrohr parallel zum Druckhalter ist ein Füllstandsonde untergebracht, mit der über die Füllstandshöhe das Wasservolumen im Druckhalter bestimmt werden kann. Über die Messung der verdampften bzw. kondensierten Wassermenge wird der Reaktionsumsatz während der Dehydratisierung und Hydratisierung bilanziert. Eine Änderung der Füllstandshöhe um 201 mm entspricht dabei einem Volumen von 1 l (bei 20 °C) (vgl. *Anhang A.8*).

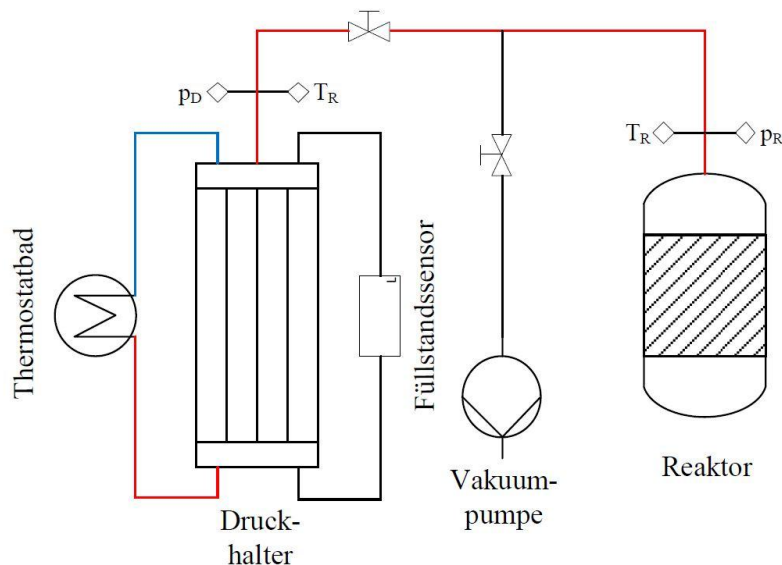


Abbildung 4-8: Anlagenschema des Druckhaltersystems

4.4 Lufterhitzer

Die Lufterhitzer sind Sonderanfertigungen der Firma *elwatec Wärmetechnik GmbH*. Diese bestehen aus sechs parallel geführten Rohren mit einem Metallmantel aus einem hitzebeständigen Edelstahl aus einer Ni-Cr-Al-Ti-Legierung. Jeweils drei Lufterhitzer sind zu einem Er-

hitzerstrang zusammengefasst, wobei sich in jedem Metallelement jeweils eine keramische Heizpatrone mit einer elektrischen Heizwendel befindet. Eine einzelne Heizpatrone weist eine maximale Leistung von 8 kW_{el} auf, womit ein Erhitzerstrang eine Leistung von $24 \text{ kW}_{\text{el}}$ erreicht und die Gesamtleistung der Anlage bei $48 \text{ kW}_{\text{el}}$ liegt. Bei einem maximalen Betriebsdruck von 4,0 bar kann damit eine zulässige Betriebstemperatur von $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden, wobei die Anlage so ausgelegt ist, dass sie mit anderen Speichermaterialien bei Temperaturen von bis zu $1\,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden kann. In diesem Fall ist der zulässige Betriebsdruck jedoch auf 0,15 bar beschränkt. Der maximale Volumenstrom bei denen der Lufterhitzer noch eine Temperatur von $1\,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht, liegt bei $130 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$.

An den Strömungsrohren sind von außen NiCr - Ni Doppel - Mantelthermoelement angebracht, welche die Oberflächentemperatur der Mantelrohre messen. Am Ausgang jeder Heizpatrone ist im Strömungskanal ein weiteres Doppel - Mantelthermoelement installiert, welches in direktem Kontakt mit der erwärmten Luft steht. Eine direkte Temperaturmessung der Heizwendel ist nicht möglich. Über die Thermoelemente werden die Heizpatronen durch die Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) entsprechend geregelt.

4.5 Messtechnik

Zur Erfassung der für die Versuchsauswertung notwendigen Messgrößen sowie für die Steuerung der Anlagenkomponenten verfügt der Versuchsaufbau über umfangreiche Messtechnik, bestehend aus Temperatur-, Druck- und Füllstandssensoren sowie zwei Massenstromreglern. Im Folgenden wird die eingesetzte Messtechnik näher vorgestellt.

4.5.1 Temperatursensoren

Die Temperaturerfassung erfolgt an allen Messstellen mittels Thermoelementen der Firma *ES Electronic Sensor GmbH*. Verwendet werden NiCr - Ni Mantelthermoelemente des Typs K, Klasse 1. Diese Standardausführung ermöglicht die Erfassung eines sehr weiten Temperaturbereichs von $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+1\,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Grenzabweichung von 1,5 K.

Um die Temperaturen während der Versuchsdurchführung zu dokumentieren und um die Betriebsparameter der Anlage während des Betriebs zu überwachen, sind an der Anlage an verschiedenen Stellen Thermoelemente angebracht. Neben 21 Thermoelementen, die die Temperaturen im Reaktionsbett messen, befindet sich jeweils ein Thermoelement zur Be-

stimmung der Lufttemperatur am Eingang und Ausgang des Reaktors. Zwei weitere Thermo-elemente sind zur Bestimmung der Dampftemperatur am Deckelflansch des Reaktors und am Ausgang des Druckhalters angebracht und ein weiteres Thermoelement misst die Wassertemperatur im Druckhalter.

Zur Steuerung und Überwachung der Anlagenkomponenten wird jede Heizschnur über die SPS durch ein Thermoelement geregelt und über drei zusätzliche Thermoelemente an den Seitenwänden des Reaktors kann die Reaktorwandtemperatur überwacht werden.

4.5.2 *Drucksensoren*

Der Druck im Verdampfer/Kondensator und am Eingang des Reaktors wird mit Hilfe von piezoresistiven Drucktransmitter der Firma *Keller AG* gemessen. Verwendet werden Drucksensoren der *Serie 35X*. Es handelt sich dabei um Absolutdrucksensoren, für einen Messbereich von 0 bis 10 bar (a). Der kompensierende Temperaturbereich liegt zwischen 20 und 120 °C. Laut Prüfprotokoll liegt das Fehlerband der beiden eingesetzten Drucksensoren in diesem Temperaturbereich bei Drücken zwischen 0,5 - 10 bar bei $\pm 0,037$ % vom Messwert.

4.5.3 *Massenstromregler*

Zur Regelung des Gasmassenstroms kommen zwei Massedurchflussregler der Firma *Bronkhorst High - Tech B.V.* zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen digitalen Massedurchflussregler, kurz MFC, des Typs F-203AV-1M0-AGD-44-V. Diese regeln jeweils einen Durchflussbereich zwischen 8 - 80 m_N³/h bei 20 °C, einem Vordruck von 7 - 10 bar und einem Hinterdruck von 0,1 - 4 bar. Über eine *Profibus* Schnittstelle kann der Massenstromregler gesteuert werden.

Der Regler basiert auf dem Prinzip der thermischen Massedurchflussmessung, bei der ein Teil des Luftmassenstroms über einen Bypass geleitet wird, in dem dieser durch ein Heizelement erwärmt wird. Vor und nach dem Heizelement wird die Temperatur des Fluids bestimmt. Da durch den Wärmeeintrag die Temperaturen vor und hinter dem Heizelement auseinanderdriften, kann aufgrund des proportionalen Zusammenhangs zwischen Massendurchfluss und Temperaturdifferenz der Durchfluss bestimmt werden [8]. Die Massenstrommessung erfolgt in zwei getrennten Strängen vor dem Eingang zu den Lufterhitzern (vgl. *Abbildung 4-1, S.31*).

4.5.4 Füllstandssensor

Die Bestimmung des Füllstandes im Druckhalter erfolgt über den koaxialen Füllstandssensor *VEGAFLEX 65* der Firma *VEGA*. Der Füllstandssensor ist in einem parallelen Messrohr am Druckhalter angebracht. Die Füllstandsmessung erfolgt über das Aussenden hochfrequenter Mikrowellenimpulse auf den innenliegenden Stab des Koaxialsystems, die entlang der Sonde geführt werden. Die Mikrowellenimpulse werden von der Wasseroberfläche reflektiert und von der Sonde detektiert. Die Füllstandshöhe im Rohr resultiert aus dem proportionalen Zusammenhang der Zeitdifferenz zwischen Senden und Empfangen des Signals.

Der Füllstandssensor ist für eine Prozesstemperatur von -40 bis +150 °C und einem Prozessdruck von -1 bis +40 bar ausgelegt. Dabei wird vom Hersteller eine Messgenauigkeit von ± 2 mm angegeben.

5 Experimentelle Untersuchungen mit dem Festbettreaktor

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit dem Festbettreaktor dargestellt. Zunächst sind versuchsvorbereitenden Tätigkeiten kurz zusammengefasst. Anschließend werden die Messergebnisse erläutert und bewertet.

5.1 Versuchsvorbereitung und -durchführung

Vor der Befüllung des Reaktors mit Calciumhydroxid, wird das Volumen des Reaktors bestimmt. Dabei ergibt sich durch Auslitern ein Volumen von 45 l. Zur Berechnung der Energiespeicherdichte muss zudem die Schüttdichte des verwendeten Calciumhydroxids bekannt sein. Dazu wird die Masse des Calciumhydroxidpulvers in einem Gefäß mit einem Volumen von 5 000 ml bestimmt. Die Schüttdichte beträgt nach sieben Messungen im Mittel 479 kg/m^3 und liegt damit in sehr guter Näherung zu der vom Hersteller angegebenen Schüttdichte von 470 kg/m^3 (vgl. *Kapitel 2.5.2*). Der Reaktor wird anschließend bis zur Oberkante der Thermobleche mit einer Masse von 21,56 kg Calciumhydroxid befüllt (vgl. *Abbildung 5-1* und *Abbildung 5-2*).



Abbildung 5-1: Reaktor befüllt mit Calciumhydroxid



Abbildung 5-2: Oberfläche der Pulverschüttung

Vor Beginn der Versuche, werden stets einheitliche Ausgangsbedingungen geschaffen, um vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten. Dazu werden der Reaktionsraum und der Druckhalter durch die Vakuumpumpe auf 0,1 bar evakuiert. Anschließend werden die Stellventile zum Druckhalter und zur Vakuumpumpe geschlossen und die Temperierung des Druckhalters gestartet. Parallel dazu werden das Calciumhydroxid und der Reaktor auf eine Temperatur von etwa 400 °C erwärmt. Da die Gleichgewichtstemperatur bei einem Wasserdampfpartialdruck von 0,1 bar bei etwa 420 °C liegt, kann unterhalb dieser Temperatur sichergestellt werden, dass noch keine Reaktion stattfindet. Zur Erwärmung des Materials wird der Reaktor aktiv mit Luft durchströmt und zusätzlich durch die Begleitheizung von außen auf gleiche Temperatur erwärmt. Durch die simultane Wärmezufuhr von außen und innen wird eine gleichmäßige Ausdehnung von Reaktorgehäuse und Wärmeübertragerplatten erreicht, mit dem Ziel thermische Spannungen zu vermeiden.

Nach etwa 2 h liegen isotherme Verhältnisse vor. Kurz vor der Hydratisierung/Dehydratisierung wird das System nochmals evakuiert. Zum Start der Dehydratisierung wird die Lufteintrittstemperatur über die Gleichgewichtstemperatur angehoben und das Stellventil zwischen Druckhalter und Reaktor geöffnet. Während der Dehydratisierung wird dem Reaktor Wärme bei einer konstanten Temperatur zugeführt. Der Beginn der Reaktion erfolgt mit dem Überschreiten der Gleichgewichtstemperatur und kann anhand des ansteigenden Füllstands im Druckhalter registriert werden. Während der Dehydratisierung wird der Druckhalter zur Kondensation des Wasserdampfs auf einer Temperatur von + 3 °C gehalten. Die Dehydratisierung ist beendet, wenn die Betttemperatur der Lufteintrittstemperatur entspricht und keine weitere Feuchtigkeitsfreisetzung gemessen wird. Nach Schaubе kann ein Umsatz von 83 % - 93 % als vollständiger Reaktionsumsatz angesehen werden [39].

Vor dem Start der Hydratisierung wird das Thermostatbad auf 120 °C erwärmt, was einem Dampfdruck von 1,985 bar entspricht. Zum Beginn der Hydratisierungsreaktion wird das Stellventil geöffnet und Wasserdampf strömt in den Reaktionsraum ein. Die Reaktion setzt ein und die Betttemperatur steigt sprunghaft auf die Gleichgewichtstemperatur von etwa 530 °C an. Durch den konstanten Luftmassenstrom mit einer Temperatur von 400 °C wird die Wärme aus dem Reaktor ausgetragen. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn die Betttemperatur wieder auf dem Temperaturniveau der Lufteintrittstemperatur liegt und eine konstante Füllstandshöhe im Druckhalter erreicht ist, also kein Wasserdampfumsatz mehr gemessen wird.

5.2 Funktionsnachweis und Modifikation der Betriebsweise

Durch die folgenden Versuche wird gezeigt, dass durch eine Variation der Betriebsparameter, wie Druck, Temperatur und Volumenstrom, eine gezielte Modifikation der Betriebsweise des Speichers erreicht werden kann. Dazu wird in einem ersten Versuch der Betrieb bei Maximallast und durch eine weitere Messung der Betrieb bei Nennlast analysiert. Darauf aufbauende Versuche sollen die Möglichkeit der Wärmetransformation zeigen. Anhand der Versuchsergebnissen wird die erreichte Energiespeicherdichte sowie der Reaktionsumsatz ermittelt.

5.2.1 Betrieb bei Maximallast

Nach Simulationen von Dieterich ist der Versuchsreaktor für eine maximale Leistung von 10 kW_{th} bei einer Temperaturdifferenz von 200 K ausgelegt. Dabei soll eine Energiespeicherdichte von mindestens 200 kWh/m³ erreicht werden [10].

Um mit dem Versuchsaufbau einen Betrieb bei Maximallast durchzuführen, wird der Reaktor während der Dehydratisierung und der Hydratisierung mit dem maximalen Luftvolumenstrom von 150 m_N³/h durchströmt. Um einheitliche Anfangsbedingungen zu gewährleisten, werden der Reaktor und das Bettmaterial vor Beginn der Messung auf etwa 400 °C erwärmt, bis stationäre Bedingungen vorliegen.

5.2.1.1 Dehydratisierung bei 150 m_N³/h

Um eine niedrige Gleichgewichtstemperatur bei der Reaktion zu erreichen, wird der Reaktor und der Druckhalter vor Versuchsbeginn auf einen Druck von 0,1 bar evakuiert ($T_{eq, 0,1 \text{ bar}} = 420 \text{ °C}$). Während der Dehydratisierung führt eine hohe Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsbett und Luftstrom zu einem großen Wärmeeintrag und kurzen Dehydratisierungszeiten. Erst nach Vorliegen stationärer Bedingungen wird die Dehydratisierung gestartet, indem die Lufteintrittstemperatur auf 570 °C erhöht wird.

Abbildung 5-3 zeigt den Verlauf der Lufteintritts- und Luftaustrittstemperatur sowie die Füllstandshöhe im Druckhalter. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Eintrittstemperatur nach etwa 90 Minuten ein Temperaturniveau von 570 °C erreicht. Der kurzfristige Temperaturabfall in der 60. Minute ist einem temporären Ausfall des Kühlsystems geschuldet. Die

Luft Eintrittstemperatur wurde danach von 600°C auf 570°C reduziert. In Folge des Anstiegs der Eintrittstemperatur steigt auch die Luftaustrittstemperatur an. Durch die Erwärmung des Systems erfolgt der Anstieg etwas verzögert und langsamer, nähert sich jedoch im Laufe des Versuches asymptotisch der Luft Eintrittstemperatur bis zu einer Temperaturdifferenz von 20 K an. Aufgrund der Wärmeverluste des Systems, bleibt auch gegen Ende des Versuches diese Temperaturdifferenz bestehen. Durch den Verlauf der Ein- und Austrittstemperatur wird deutlich, dass im Reaktor ein kontinuierlicher Wärmeeintrag in das Reaktionsbett erfolgt. Dieser bewirkt die endotherme Zerfallsreaktion des Calciumhydroxids zu Calciumoxid.

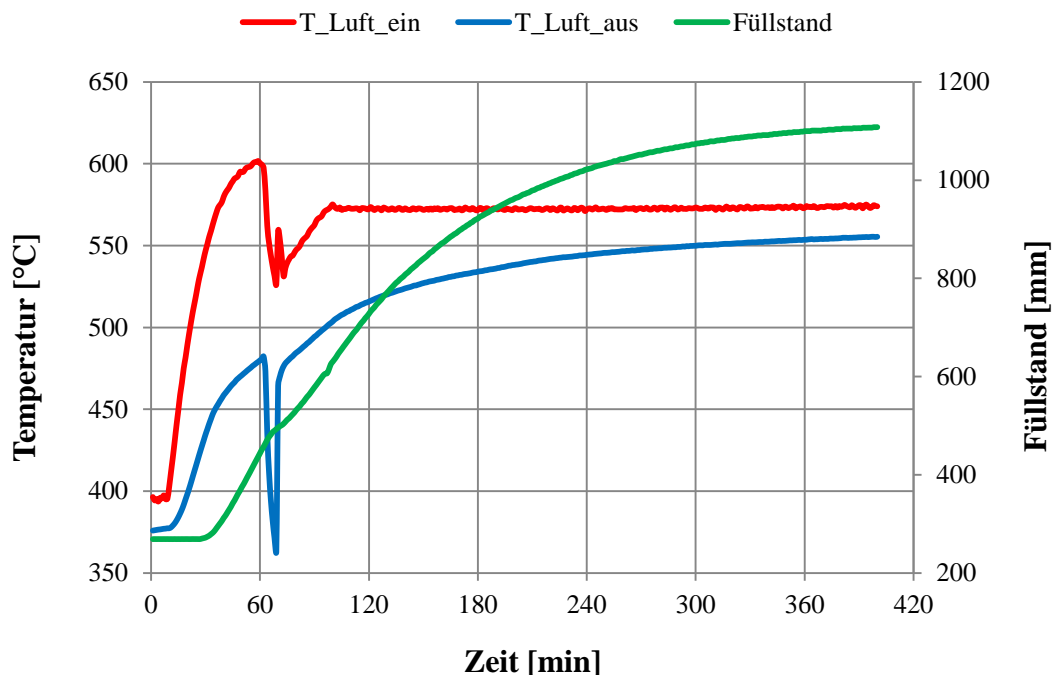


Abbildung 5-3: Ein-, Austrittstemperatur und Füllstand während Dehydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$

Das Einsetzen der Dehydratisierung und das damit verbundene Freisetzen des Wasserdampfes, kann anhand der Änderung des Füllstandes im Druckhalter festgestellt werden. Der Druckhalter weist zu Beginn des Versuches eine Füllstandshöhe von 270 mm auf und beginnt nach etwa 30 min , bei einer Luft Eintrittstemperatur von 540°C , kontinuierlich anzusteigen. Dabei überschreitet zunächst das Material im Luft Eintrittsbereich des Reaktors die Gleichgewichtstemperatur, wodurch Wasserdampf freigesetzt wird. Durch den hohen Wärmeeintrag des WTF wird sehr schnell über die gesamte Länge des Reaktors ein Temperaturniveau oberhalb der Gleichgewichtstemperatur erreicht. Dies äußert sich in einer sehr kurzen Anlaufphase des Füllstandsverlaufs, der unmittelbar nach dem Einsetzen der Reaktion in einen linearen Anstieg übergeht.

Nach etwa 160 - 180 Minuten verlangsamt sich die Zunahme des Füllstandes deutlich. Der größte Teil des Bettmaterials ist bereits zu Calciumoxid reagiert. Gerade im vorderen Bereich des Reaktors (Lufteintritt), wo die Gleichgewichtstemperatur zuerst überschritten wurde, findet keine Reaktion mehr statt. Nur noch im hinteren Bereich des Reaktors wird Wasserdampf freigesetzt. Das asymptotische Verhalten des Füllstandsverlaufs zum Ende resultiert demnach aus einem immer geringer werdenden Reaktionsumsatz. Nach etwa 360 Minuten erreicht der Füllstand ein konstantes Niveau von 1 108 mm (Versuchsbeginn: 270 mm). Es wird kein weiterer Wasserdampf mehr freigesetzt. Das Material wurde demnach vollständig dehydratisiert. Die Differenz der Füllstandshöhe ergibt eine umgesetzte Wassermenge von 4,174 Liter. Das entspricht einem theoretischen Reaktionsumsatz von 85,69 %.

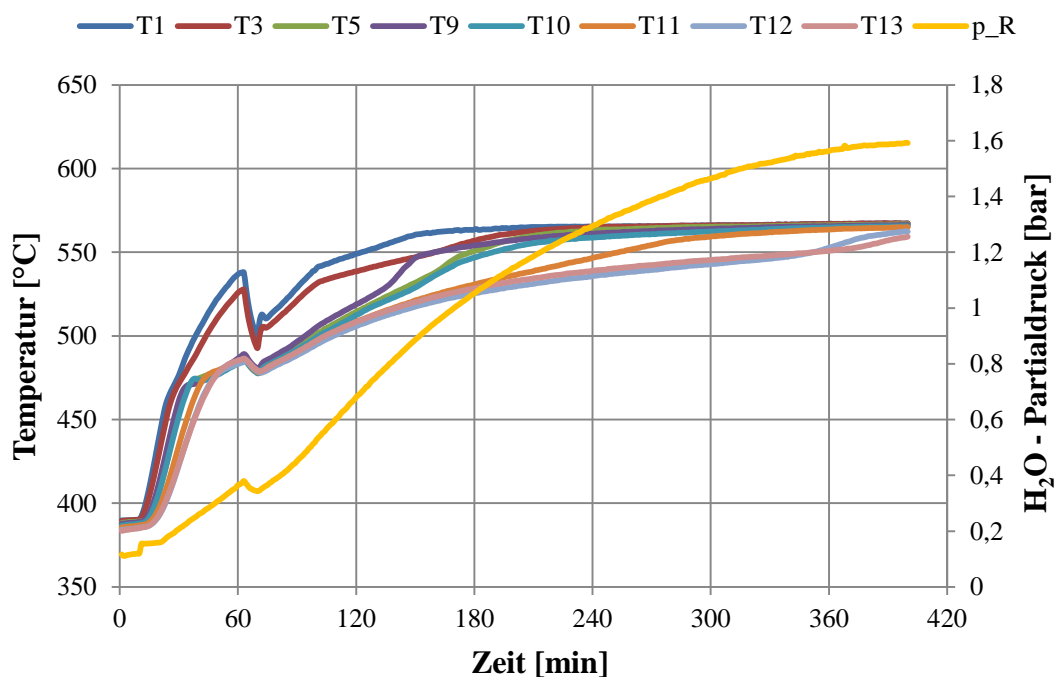


Abbildung 5-4: Temperaturverläufe im Reaktionsbett und Wasserdampfpartialdruck während Dehydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$

Zusätzlich zu der in *Abbildung 5-3* dargestellten Lufteintritts- und Luftaustrittstemperatur, zeigt *Abbildung 5-4* die Temperaturen im Reaktionsbett in Strömungsrichtung im mittleren Kanal des Reaktors (vgl. *Abbildung 4-4*, S. 33). Um den Zusammenhang zwischen Druck und Gleichgewichtstemperatur zu verdeutlichen, ist zudem der Wasserdampfpartialdruck p_R am Reaktoreingang abgebildet.

Wie aus den Temperaturverläufen deutlich wird, liegt zu Beginn des Versuches ein homogenes Temperaturniveau im Reaktionsbett vor. Die Temperaturen liegen zwischen 384 °C und 390 °C . Nach Erhöhung der Lufteintrittstemperatur beginnt sich das Reaktionsbett zeitnah zu

erwärmen, wobei zuerst Thermoelement T₁ einen Temperaturanstieg verzeichnet und anschließend eine Temperaturerhöhung entlang der Strömungsrichtung erfolgt. Aus der zeitlichen Verzögerung des Temperaturanstiegs wird deutlich, dass sich zuerst das Material im Lufteintrittsbereich auf Reaktionstemperatur erwärmt und sich die Reaktionszone danach im gesamten Reaktor ausbreitet.

Anhand des vorliegenden Wasserdampfpartialdrucks lässt sich zudem der genaue Beginn der Reaktion verifizieren. Zu Beginn des Anstiegs des Füllstands nach ca. 30 Minuten (vgl. *Abbildung 5-3*) liegt der Wasserdampfpartialdruck im Reaktor bei etwa 0,2 bar. Dies entspricht einer Gleichgewichtstemperatur von ca. 450 °C. Zu diesem Zeitpunkt hat die Betttemperatur im vorderen Bereich des Reaktors die Gleichgewichtstemperatur überschritten (T₁ = 474 °C, T₃ = 470 °C, T₅ = 452 °C, T₉ = 457 °C) und somit die Reaktion von Calciumhydroxid zu Calciumoxid bereits eingesetzt. Die Bereiche, die hinter Thermoelement T₉ liegen, weisen nach 30 min eine Betttemperatur unterhalb der Gleichgewichtstemperatur auf, weshalb dort noch keine Reaktion stattfindet. Das Material an Thermoelement T₁₀ erreicht eine Temperatur von 447 °C. Die Betttemperatur am letzten Thermoelement des Reaktors (T₁₃) erreicht nach 38 min ein Temperaturniveau oberhalb der Gleichgewichtstemperatur. Die Reaktionszone breitet sich demnach innerhalb von 40 Minuten im gesamten Reaktor aus. Dies spiegelt sich folglich im Verlauf der Füllstandskurve wieder (vgl. *Abbildung 5-3*), die nur eine sehr kurze Anlaufphase zeigt und danach beginnt linear anzusteigen.

Nachdem der Füllstand ein konstantes Niveau erreicht hat, liegen alle Temperaturen im Reaktionsbett auf einem Temperaturniveau von 560 - 565 °C und damit deutlich über der theoretischen Gleichgewichtstemperatur von ca. 540 °C beim vorliegenden Wasserdampfpartialdruck von 1,6 bar. Die Dehydratisierung wird damit als vollständig betrachtet und der Versuch beendet.

Während der Dehydratisierung tritt eine kontinuierliche Zunahme des Wasserdampfpartialdrucks im Reaktor auf. Dieser Anstieg ist vermutlich auf die Kondensationsleistung des Druckhalters zurückzuführen, der den bei der Reaktion frei werdenden Wasserdampf nicht ausreichend schnell kondensieren lässt. Die Spiralrohre zur Kondensation des Wasserdampfs sind vertikal im Mantelraum untergebracht, wobei dieser gleichzeitig als Kondensatspeicher dient. Im Verlauf der Reaktion steigt deshalb der Wasserstand im Mantelraum und bedeckt zunehmend die Spiralrohre. Diese Fläche steht dann nicht mehr zur Kondensation zur Verfügung. Aus diesem Grund sinkt die Leistung des Kondensators proportional zum Anstieg des Füllstands und der bei der Reaktion freigesetzte Wasserdampf kann nicht mehr schnell genug kondensieren. In Folge dessen steigt der Druck im System kontinuierlich an. Dabei entspricht

während des gesamten Versuches die Reaktionstemperatur dem im Reaktor herrschenden Wasserdampfpartialdruck. Durch den Anstieg des Druckes kommt es jedoch zu einem erzwungenen Anstieg der Reaktionstemperatur, weshalb die Dehydratisierungsreaktion auf keinem konstanten Temperaturniveau erfolgt.

Dass der Druck gegen Ende des Versuches wegen des abnehmenden Reaktionsumsatzes nicht wieder abnimmt, liegt darin begründet, dass auf Grund des hohen Füllstands im Druckhalter nur noch eine sehr geringe Kondensationsfläche vorhanden ist und deshalb nur eine marginale Kondensation auftritt. Da zu diesem Zeitpunkt die Temperaturen im Reaktionsbett deutlich über der Gleichgewichtstemperatur liegen, kann die Reaktion trotzdem als Vollständig betrachtet werden.

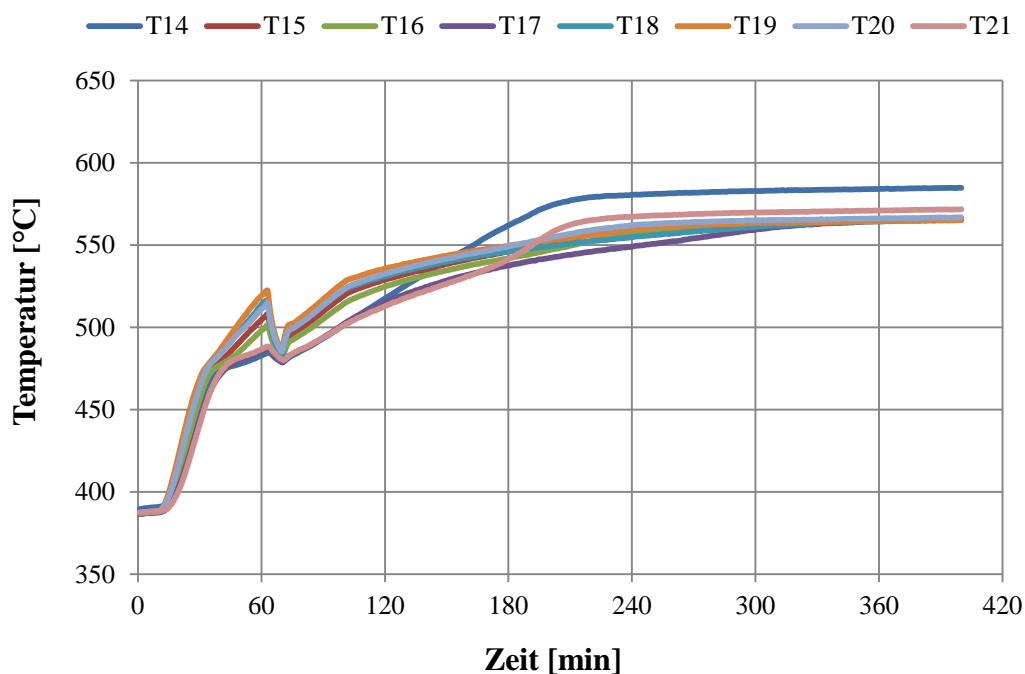


Abbildung 5-5: Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen in der Reaktormitte

Die Temperaturentwicklung in den einzelnen Kanälen quer zur Strömungsrichtung wird durch *Abbildung 5-5* verdeutlicht (Position der Thermoelemente: vgl. *Abbildung 4-5*, S.33). Die Verläufe zeigen, dass während des Versuches keine signifikanten Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Kanälen auftreten. Zwar ist eine geringe Streuung der Temperaturen zwischen den Thermoelementen zu erkennen, diese kann jedoch zum einen an der nicht exakt mittigen Position der Thermoelemente im Kanal liegen, sodass auf das Thermoelement ein stärkerer Temperatureinfluss durch die Nähe zum Thermoblech besteht, zum anderen

können divergierende Strömungsverhältnisse in den Thermoblechen diese Temperaturdifferenzen hervorrufen.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Versuchsaufbau das Speichermaterial erwärmt und eine signifikante Wärmemenge in den Reaktor eingebracht werden konnte. Dabei lässt sich durch den kontinuierlichen Anstieg des Füllstands der Reaktionsbeginn sowie ein stetiger Umsatz während des Versuchs belegen. Anhand der gemessenen Betttemperaturen, dem Wasserdampfpartialdruck und dem Anstieg des Füllstands konnte der exakte Reaktionsbeginn bei einer Betttemperatur von knapp über 450°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 0,2 bar ermittelt werden. Über die finale Füllstandsänderung kann zudem auf den Reaktionsumsatz geschlossen werden. Dies wird in *Abschnitt 5.4* näher untersucht.

Der kontinuierliche Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks ließ eine Reaktion auf einem konstanten Temperaturniveau nicht zu und legt die Vermutung nah, dass die Kondensationsleistung des Druckhalters nicht ausreicht um einen konstanten Wasserdampfpartialdruck zu gewährleisten. Ob die variable Kondensationsfläche für den Druckanstieg im System verantwortlich ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

5.2.1.2 Hydratisierung bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$

Vor Beginn der Hydratisierung werden der Reaktor und der Druckhalter auf einen Druck von 0,1 bar evakuiert, damit während der Hydratisierung eine reine Wasserdampfatmosphäre sichergestellt werden kann. Das Bettmaterial wird anschließend homogen auf etwa 405°C vorgewärmt, bis stationäre Bedingungen vorliegen. Die Lufteintrittstemperatur liegt während der gesamten Messung bei etwa 410°C . Der Druckhalter wird durch das Thermostatbad auf 120°C erwärmt, was einem Dampfdruck von 1,985 bar entspricht. Mit öffnen des Ventils zwischen Reaktor und Druckhalter strömt der Wasserdampf in den Reaktionsraum und das Calciumoxid beginnt Calciumhydroxid zu bilden. Die frei werdende Wärme wird bei maximalem Luftvolumenstrom von $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ abgeführt.

Abbildung 5-6 zeigt den Verlauf der Ein- und Austrittstemperaturen während der Hydratisierungsreaktion sowie die Änderung des Füllstands im Druckhalter. Wie aus der Darstellung hervorgeht, verursacht das Einleiten des Wasserdampfes eine sofortige Reaktion, die sich durch den Anstieg der Luftaustrittstemperatur um 80 K auf 485°C innerhalb von 5 min äußert.

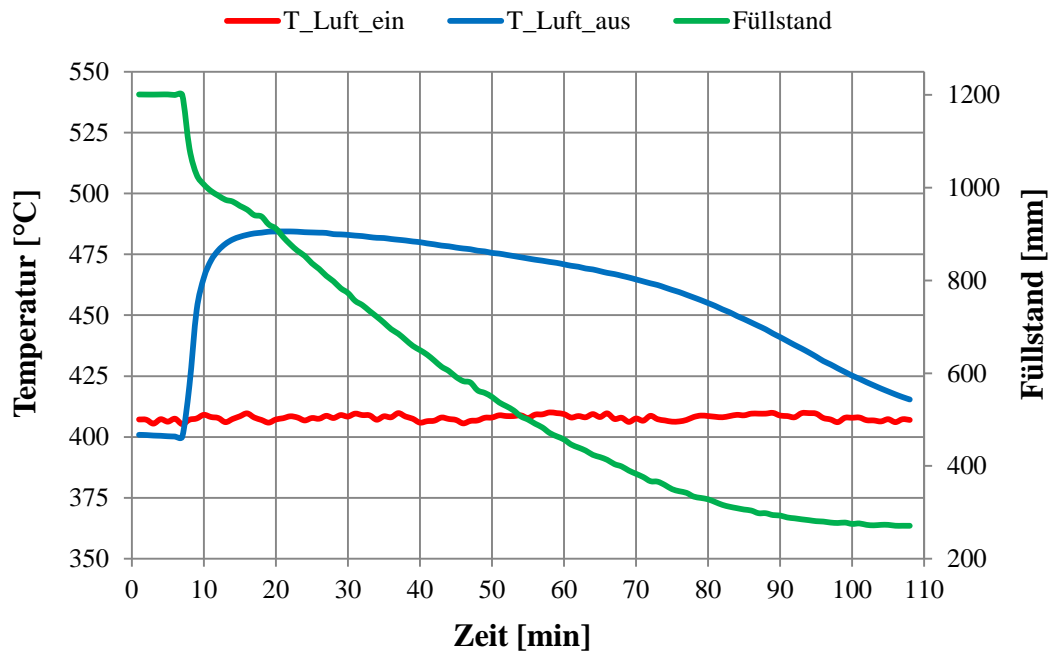


Abbildung 5-6: Ein-, Austrittstemperatur und Füllstand während Hydratisierungsreaktion bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$

Der Füllstand im Druckhalter nimmt während der Reaktion kontinuierlich ab. Nach 70 - 80 min schwächt die Reaktion ab, was sich in einem stärkeren Sinken der Luftaustrittstemperatur sowie einer langsameren Abnahme der Füllstandshöhe äußert. Nach 110 min erreicht der Füllstand ein konstantes Niveau von 270 mm. Da die Füllstandshöhe im Folgenden nicht weiter abnimmt, demnach kein Wasserdampf mehr vom Calciumhydroxid aufgenommen wird und sich zudem die Luftaustrittstemperatur dem Temperaturniveau der Lufteintrittstemperatur von 410 °C angleicht, ist die Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CaO abgeschlossen. Der Füllstand von 270 mm entspricht dem Ausgangsfüllstand vor Beginn der Dehydratisierung (vgl. *Abbildung 5-3*), was verdeutlicht, dass während des Zyklus kein Wasserdampf durch Leckage ausgetreten ist und dieselbe Menge an Material bei der Bildungs- als auch bei der Zerfallsreaktion umgesetzt werden konnte.

Abbildung 5-7 zeigt die Temperaturverläufe im Reaktionsbett, sowie den Wasserdampfpartialdruck während der Hydratisierungsreaktion. Die sprunghafte Temperaturänderung bei Wasserdampfbeaufschlagung unterstreicht den bereits von Schaubе untersuchten Sachverhalt, dass das Material eine sehr schnelle Reaktionskinetik besitzt [39]. Innerhalb von 40 Sekunden wird ein Temperatursprung im Bett um bis zu 125 K auf eine Temperatur von 530 °C erzielt.

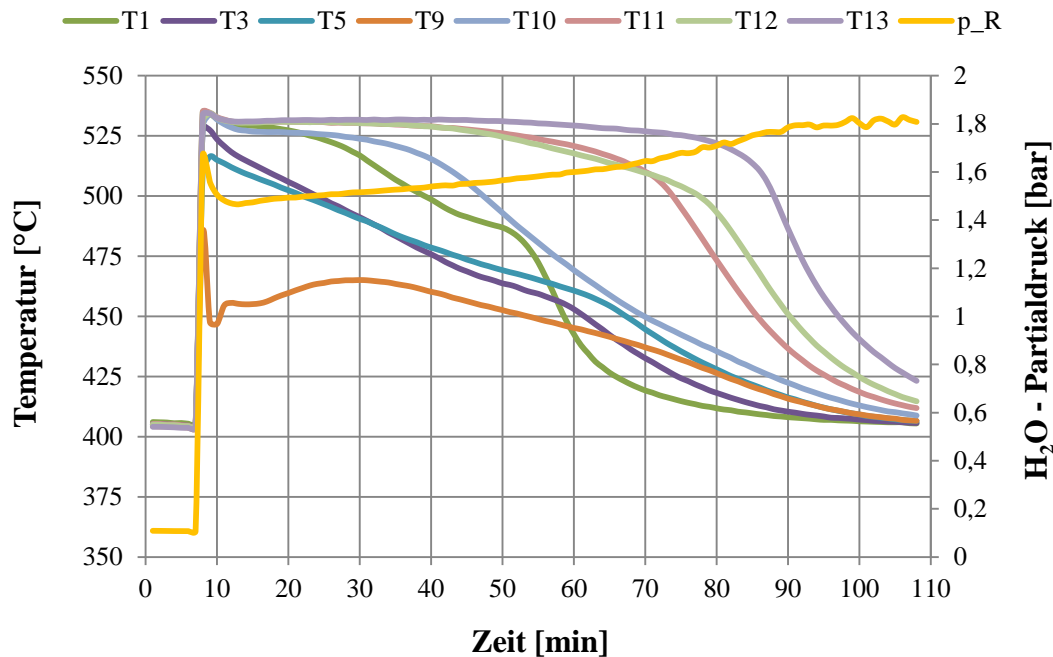


Abbildung 5-7: Temperaturverläufe im Reaktionsbett während Hydratisierungsreaktion bei $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$

Die sich einstellende Betttemperatur entspricht dabei der Gleichgewichtstemperatur von etwa $530 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Wasserdampfpartialdruck von $1,5 - 1,6 \text{ bar}$. Lediglich Thermoelement T_5 erreicht mit $516 \text{ }^\circ\text{C}$ eine deutlich niedrigere Temperatur. Dieser Temperaturunterschied kann daraus resultieren, dass das Thermoelement nicht exakt in der Mitte des Kanals positioniert ist, sondern in der Nähe des Thermoblechs liegt und somit vom Luftstrom gekühlt wird. Die deutlich geringere Temperatur von $465 \text{ }^\circ\text{C}$ an Thermoelement T_9 ist dem Umstand zu schulden, dass beim erstmaligen Einströmen des Wasserdampfs in den Reaktor die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfs so hoch ist, dass das Calciumhydroxidpulver im Bereich des Einlaufs weggespült wird und die Thermoelemente in unmittelbarer Umgebung ganz bzw. teilweise freigelegt werden. Um das Thermoelement T_9 befindet sich demnach weniger Material, welches reagiert, woraus die erheblich geringere Temperaturentwicklung resultiert.

Betrachtet man lediglich die Temperaturverläufe der Thermoelemente T_1 und T_{13} , kann neben der schnellen Reaktionskinetik auch die Permeabilität des Bettes anschaulich dargestellt werden: in diesen Bereichen des Reaktors liegt die Betttemperatur vor Beginn der Reaktion bei $405,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_1) bzw. $403,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_{13}). Nach Einleiten des Wasserdampfs wird in Folge der Hydratisierungsreaktion eine maximale Reaktionstemperatur von $536,3 \text{ }^\circ\text{C}$ an Thermoelement T_1 und $535,9 \text{ }^\circ\text{C}$ an Thermoelement T_{13} gemessen. Dies entspricht einem Temperaturhub von über 130 K , der nach lediglich 40 s erreicht wird, was die schnelle Reaktionskine-

tik unterstreicht. Anhand der erreichten Reaktionstemperatur wird zudem die hohe Permeabilität des Bettes deutlich: zum einen verteilt sich der Wasserdampf innerhalb weniger Sekunden im gesamten Bett, wodurch die Reaktion ausgelöst wird, zum anderen liegt die Reaktionstemperatur in sehr guter Näherung zur theoretisch berechneten Gleichgewichtslage. Das zeigt, dass kein signifikanter Druckverlust vom Wasserdampfeintritt bis in die Tiefe des Betts auftritt.

Ein Absinken der Betttemperatur wird im Bereich der Thermoelemente T₅ und T₃ nach kurzer Zeit deutlich. Zwei Minuten nach Erreichen der maximalen Temperatur beginnen diese wieder zu sinken, bis nach etwa 100 Minuten die Ausgangstemperatur von etwa 410 °C erreicht ist. T₁ und T₁₀ halten für etwa 25 - 30 min die Gleichgewichtstemperatur von knapp über 525 °C. Nach 25 min beginnt zuerst T₁ und nach 30 min T₁₀ zu sinken. Am längsten bleiben die Temperaturen im hinteren Bereich des Reaktors auf Gleichgewichtstemperatur. T₁₁ und T₁₂ fallen erst nach 55 min unter die Gleichgewichtstemperatur von 525 °C, T₁₃ hält diese Temperatur konstant für fast 80 min. Erst danach beginnt die Temperatur im hintersten Bereich des Reaktors innerhalb von 30 min stark zu sinken.

Wohingegen zu Beginn der Messung ein erwartetes Sinken der Temperaturen entlang der Strömungsrichtung nicht zu erkennen ist, tritt nach etwa 60 min ein sukzessiver Abfall der Temperaturen entlang der Strömungsrichtung auf, wobei Thermoelement T₁ zuerst auf 410 °C abfällt und als letztes Thermoelement T₁₃.

Während der Hydratisierung kommt es zu einem langsamen Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks im Reaktor, der von 1,5 bar auf 1,8 bar ansteigt. Da der Druckhalter auf eine Temperatur von 120 °C temperiert wird, sollte sich ein Dampfdruck von 1,985 bar einstellen. Dass dieses Druckniveau nicht erreicht wird, liegt an einer fehlenden Nachregelung des Thermostatbads. Während der Verdampfung müsste die Vorlauftemperatur entsprechend erhöht werden um 120°C im Druckhalter zu halten. Erst gegen Ende des Versuches, wenn der größte Reaktionsumsatz erfolgt ist, steigt der Druck im System auf das angestrebte Niveau von 1,9 bar.

Abbildung 5-8 zeigt die Temperaturverläufe in den einzelnen Kanälen während der Hydratisierungsreaktion. Dabei wird deutlich, dass die Reaktion in allen Kanälen zeitgleich beginnt und eine Reaktionstemperatur von 510 - 530 °C erreicht. Kurze Zeit nach Reaktionsbeginn weisen einige Thermoelemente einen leichten Temperaturabfall von 5 - 20 K auf und steigen danach wieder an. Diese Temperaturschwankungen können auf die unterschiedliche Nähe der Thermoelemente zu den Thermoblechen zurückzuführen sein. Da zu Beginn der Reaktion in der Nähe des Thermoblechs eine gute Wärmeabfuhr möglich ist, sinkt die Gleichgewichts-

temperatur zunächst ab, bis sich ein stationärer Zustand einstellt und die Gleichgewichtstemperatur wieder ansteigt.

Thermoelement T_{17} fällt sogar auf eine Temperatur von unter $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Da es sich hierbei jedoch um das Thermoelement in der Nähe des Wasserdampfeinlass handelt, ist zu vermuten, dass durch den einströmenden Wasserdampf Material ausgeblasen wurde. Aufgrund des wenigen reagierenden Materials wird diese Stelle zusätzlich durch den nur $120 \text{ }^\circ\text{C}$ heißen Wasserdampf gekühlt.

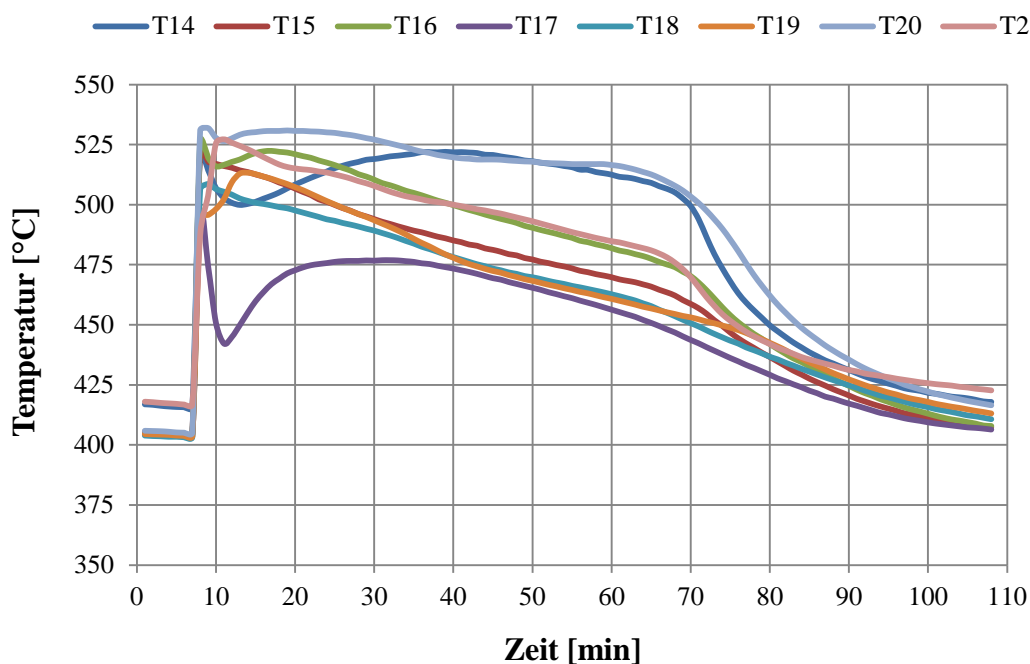


Abbildung 5-8: Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen in der Reaktormitte

Aus technischen Gründen konnte bei der Hydratisierungsreaktion kein Temperaturhub von 200 K , wie durch die Simulationen von Dieterich ermittelt [10], erreicht werden. Der Grund hierfür liegt in der Konstruktion des Reaktors, der ab einer Temperaturdifferenz von über $100 - 150 \text{ K}$ zwischen Reaktorgehäuse und Thermoblechen ausgeprägte Thermospannungen zeigt. In Vorversuchen trat dadurch ein erheblicher Verzug der Thermobleche auf, weshalb Temperaturdifferenzen $>150 \text{ K}$ bei den Versuchen vermieden wurden. In weiteren Versuchen soll die Temperaturdifferenz von 200 K durch ein Begleitheizen des Reaktors auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Aufgrund dieser Beschränkung erreicht der Versuchsreaktor bisher im Maximallastbetrieb nicht die von Dieterich prognostizierte Leistung von 10 kW_th [10]. Die maximale Leistung während der Hydratisierungsreaktion wurde entsprechend *Gleichung (5-1)* berechnet. Dabei

beträgt der Luftvolumenstrom $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$, was einem Massenstrom von $0,054 \text{ kg/s}$ entspricht. Als Wärmekapazität wird der Wert $1,081 \text{ kJ/kg K}$ für Luft bei einer mittleren Temperatur von 450 °C angenommen. Für die maximale thermische Leistung ergibt sich daraus ein Wert von $4,56 \text{ kW}_\text{th}$.

$$\dot{Q} = \dot{m}_L \cdot c_{p,L} \cdot (T_{L,\text{aus}} - T_{L,\text{ein}}) \quad (5-1)$$

Mit dem Versuch konnte gezeigt werden, dass bei der Hydratisierungsreaktion Temperaturen von über 530 °C erreicht wurden. Die freigesetzte Reaktionswärme konnte über die Thermobleche aus dem Reaktor abgeführt werden, sodass ein kontinuierlicher Reaktionsumsatz stattfinden konnte. Des Weiteren konnte der Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Wasserdampfpartialdruck dargestellt werden. Die Reaktionstemperatur lag während des gesamten Versuchs in guter Näherung zu der theoretisch berechneten Gleichgewichtstemperatur beim vorherrschenden Wasserdampfpartialdruck ($T_\text{eq} = 530 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,5 \text{ bar}$).

Durch eine größere Leistung des Druckhalters könnte der Wasserdampfpartialdruck weiter erhöht werden. Dadurch könnte eine höhere Reaktionstemperatur erreicht werden, die zu einer größeren Leistung führt. Mit etwa $4,5 \text{ kW}_\text{th}$ wird nur etwa die Hälfte der durch Simulationen prognostizierten Leistung erreicht. Ein weiteres Absenken der Lufteintrittstemperatur würde die thermische Leistung des Reaktors zusätzlich erhöhen. In diesem Fall muss jedoch in weiteren Versuchen der maximal mögliche Temperaturhub bezüglich der auftretenden Thermo- spannungen untersucht werden.

5.2.2 *Betrieb bei Nennlast*

Bei der Entladung des Speichers unter Nennlast soll die Leistung des Reaktors möglichst lange gehalten werden und dabei, nach den Simulationen von Dieterich, ebenfalls eine Temperaturhub von 200 K erreicht werden [10]. Der Reaktor leistet solange Nennlast, bis die Luftaustrittstemperatur unter 480 °C sinkt. Dabei soll der Reaktor etwa die Hälfte der Leistung des Maximallastbetriebs erreichen. Der Reaktor wird während des Versuchs mit einem Luftvolumenstrom von $75 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ durchströmt. Das Calciumhydroxid wurde zuvor unter den gleichen Bedingungen wie in *Kapitel 5.2.1.1* beschrieben, dehydratisiert.

5.2.2.1 Hydratisierung bei $75 \text{ m}_N^3/\text{h}$

In *Abbildung 5-9* ist die Ein- und Austrittstemperatur sowie die Änderung des Füllstands während der Hydratisierungsreaktion dargestellt. Während der Hydratisierung wird der Reaktor mit einer konstanten Eintrittstemperatur von 400°C und einem Luftvolumenstrom von $75 \text{ m}_N^3/\text{h}$ durchströmt.

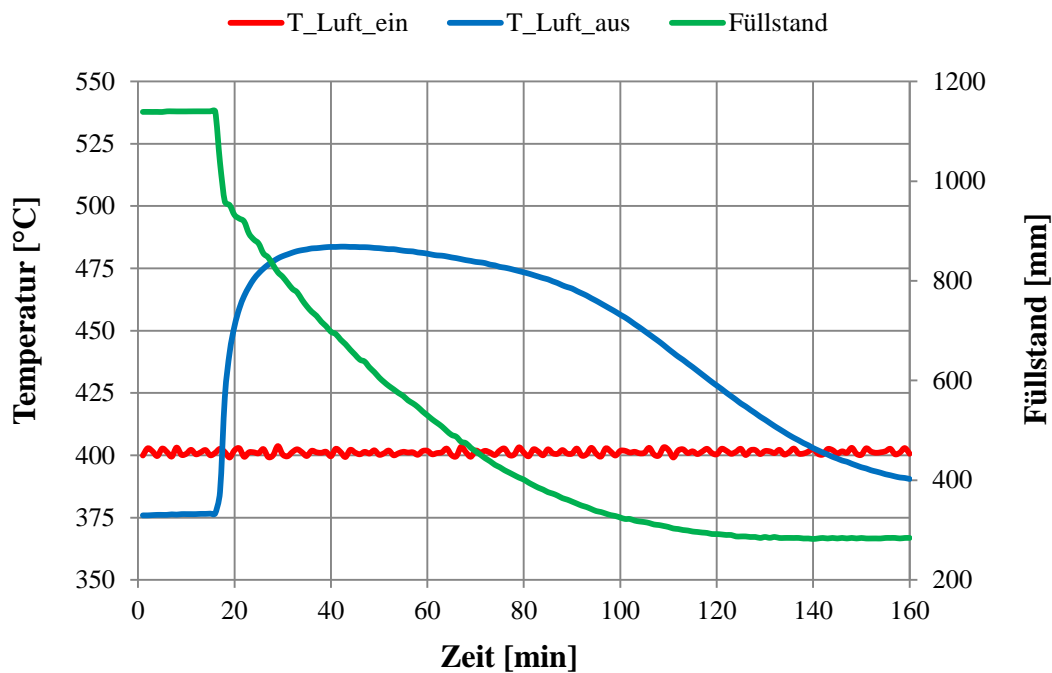


Abbildung 5-9: Ein-, Austrittstemperatur und Füllstand während Hydratisierungsreaktion bei $75 \text{ m}_N^3/\text{h}$

Wie zu erwarten, tritt auch bei diesem Versuch die Reaktion unmittelbar nach öffnen des Ventils zwischen Druckhalter und Reaktor ein. Dabei wird die maximale Luftaustrittstemperatur von 485°C etwa 25 min nach öffnen des Ventils erreicht und liegt für 30 min über dem Temperaturniveau von 480°C . Wie auch bei der Hydratisierung unter Maximallast, kann aus technischen Gründen ein Temperaturhub von 200 K nicht realisiert werden. Etwa 60 min nach Versuchsbeginn beginnt die Austrittstemperatur zunächst langsam, nach 80 min deutlich schneller, zu sinken, bis sie nach 140 min die Temperatur des Lufteintritts unterschreitet. Äquivalent zum Sinken der Luftaustrittstemperatur beginnt auch die Füllstandshöhe langsamer abzunehmen. Zu Beginn des Versuchs fällt der Füllstand linear und deutlich steiler, da am Anfang das gesamte Speichermaterial als Calciumoxid vorliegt und für die Reaktion zur Verfügung steht. Mit dem Abnehmen des Reaktionsumsatzes beginnt folglich auch der Füllstand langsamer zu sinken, bis die Reaktion zu Calciumhydroxid vollständig vollzogen ist und

kein weiterer Wasserdampf aufgenommen wird. Das Ende der Reaktion kennzeichnet eine konstante Füllstandshöhe. Dieser Zustand wird nach etwa 130 min erreicht. Der Füllstand ist in dieser Zeit um 854 mm auf eine Höhe von 284 mm gesunken (Anfangshöhe: 1 138 mm). Dies entspricht einer verdampften Wassermenge von 4,006 kg.

Abbildung 5-10 zeigt die Temperaturverläufe im Reaktionsbett und den während der Reaktion im Reaktor vorliegenden Wasserdampfpartialdruck.

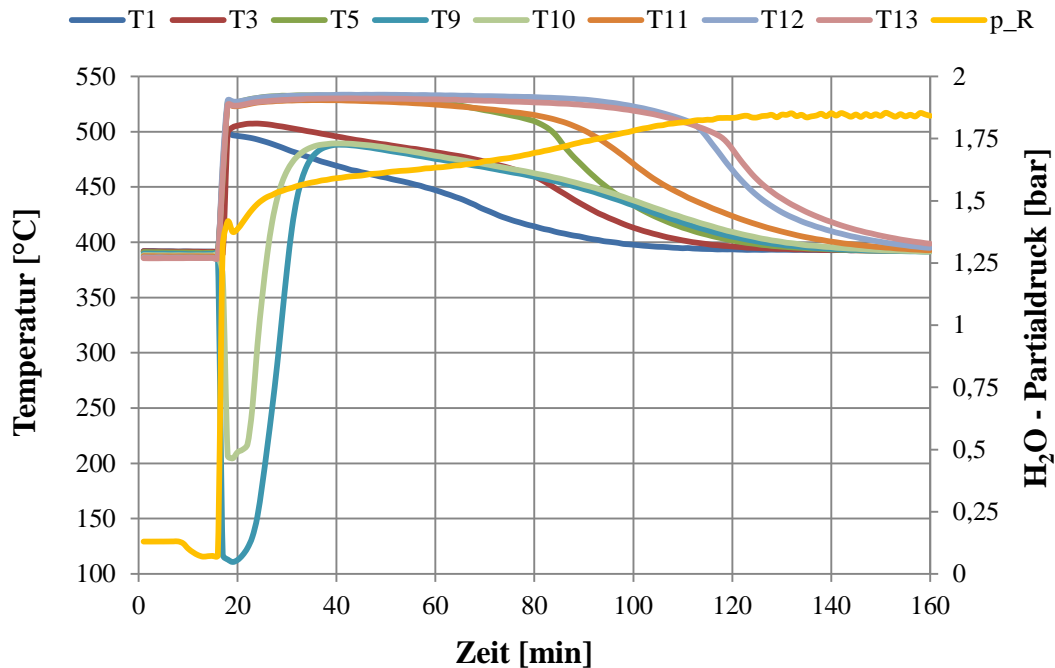


Abbildung 5-10: Temperaturverläufe im Reaktionsbett während Hydratisierungsreaktion bei $75 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$

Wie auch bei der Hydratisierungsreaktion unter Maximallast, tritt unmittelbar nach öffnen des Ventils die Reaktion ein und die Temperaturen erreichen die Gleichgewichtstemperatur von 530 °C , die einem Wasserdampfpartialdruck von $1,5 - 1,6 \text{ bar}$ entspricht. Von einer Ausgangstemperatur des Betts von 390 °C wird dabei ein Temperaturhub von 140 K erzielt. Wie aus dem Diagramm deutlich wird, fällt auch während dieser Reaktion der Wasserdampfpartialdruck zunächst auf $1,4 \text{ bar}$ ab, bevor er nach 120 Minuten wieder $1,8 \text{ bar}$ erreicht, was vermutlich auf das bereits erwähnte Problem der zu geringen Leistung des Druckhalters oder der angesprochenen Thermostatregelung zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zur Hydratisierung bei Maximallast, wird die Gleichgewichtstemperatur im Nennlastbetrieb erst nach 4 min erreicht. Wie in *Abschnitt 2.5.4* erläutert, ist das Ablaufen der Reaktion von den vorliegenden Druck- und Temperaturbedingungen abhängig. Um den kon-

tinuierlichen Ablauf der Reaktion von Calciumoxid zu Calciumhydroxid sicherzustellen, muss die entstehende Reaktionswärme über den Luftstrom in den Thermoblechen abgeführt werden. Da zu Beginn der Messung aufgrund des niedrigeren Volumenstroms von $75 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ die Reaktionswärme insbesondere in den hinteren Bereichen des Reaktors nicht schnell genug abgeführt werden kann, kommt es zu einer Hemmung der Reaktion, bei der zwar die Gleichgewichtstemperatur gehalten wird, aber durch die marginale Wärmeabfuhr kein Reaktionsumsatz stattfindet.

Dieses Phänomen lässt sich auch an den Temperaturverläufen im Reaktionsbett erkennen. Vor dem Eingang zum Reaktor liegt die Temperatur der Luft bei 400°C . Die Reaktionstemperatur im vorderen Bereich des Reaktors an Thermoelement T_1 und T_3 liegt mit 500°C deutlich darüber. Aufgrund der großen Temperaturdifferenz kann die Reaktionswärme durch einen entsprechend großen Wärmestrom abgeführt werden, wodurch die Reaktion ungehindert ablaufen kann. Da aus diesem Grund im Eingangsbereich des Reaktors von Anfang an der Umsatz von Calciumoxid zu Calciumhydroxid erfolgt, und deshalb dort eine stetig sinkende Menge an Reaktionsmaterial vorliegt, schwächt sich die Reaktion im vorderen Bereich des Reaktors schon kurze Zeit nach Beginn der Hydratisierung wieder ab, was sich im zeitnahen Absinken der Temperatur an Thermoelement T_1 äußert.

Am Temperaturverlauf des Thermoelements T_3 lässt sich erkennen, dass die Temperatur im Vergleich zu Thermoelement T_1 etwas länger gehalten wird und zudem etwas flacher abfällt. Dies liegt darin begründet, dass die Luft in den Thermoblechen bereits durch die Reaktionswärme im Eingangsbereich des Reaktors erwärmt wurde und dadurch eine geringere Temperaturdifferenz zwischen Luft und Bettmaterial im Bereich von Thermoelement T_3 vorliegt. Da aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz im Vergleich zum Eingangsbereich nur ein geringerer Wärmestrom abgeführt werden kann, wird die Reaktion zunächst leicht gehemmt und kann deshalb länger ablaufen. Am deutlichsten zeigt sich dieses Verhalten am sukzessiven Temperaturabfall im hinteren Bereich des Reaktors an den Thermoelementen T_5 , T_{11} , T_{12} und T_{13} . Dort kann die Reaktionswärme erst dann ausreichend abgeführt werden, wenn eine entsprechende Temperaturdifferenz zwischen Luft und Reaktionsbett vorhanden ist. Dies bedingt jedoch ein ausreichendes Abklingen der Reaktion im vorderen Bereich des Reaktors. Deshalb wird die Gleichgewichtstemperatur an Thermoelement T_{13} am längsten gehalten, da am Ausgang des Reaktors erst dann eine ausreichende Wärmeabfuhr möglich ist, wenn in allen davor liegenden Bereich die Reaktion bereits abgeklungen ist. Hier reagiert das Calciumoxid zum Calciumhydroxid zuletzt.

Durch die Temperaturverläufe kann demnach anschaulich dargestellt werden, dass im Nennlastbetrieb zwar die Reaktion im gesamten Bett gleichzeitig beginnt und sich eine Reaktionstemperatur von $500 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$ einstellt, sich jedoch im Reaktor eine Reaktionsfront ausbreitet, die sich aufgrund der beschriebenen Phänomene vom Lufteintrittsbereich zum Luftaustrittsbereich bewegt. Da das Bettmaterial deshalb nicht gleichzeitig in allen Bereichen des Reaktors umgesetzt wird, kann die Reaktion insgesamt länger als bei dem Versuch unter Maximallast ablaufen. An Thermoelement T_{13} und T_{14} tritt ein signifikanter Abfall der Temperatur erst nach $110 - 120 \text{ min}$ auf, die bis dahin auf einem Temperaturniveau von deutlich über $500 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Beim Versuch unter Maximallast erfolgt dies schon nach $80 - 90 \text{ Minuten}$. Ein Temperaturniveau von über $480 \text{ }^\circ\text{C}$, wie von Dieterich gefordert, konnte für eine Dauer von 34 Minuten gehalten werden.

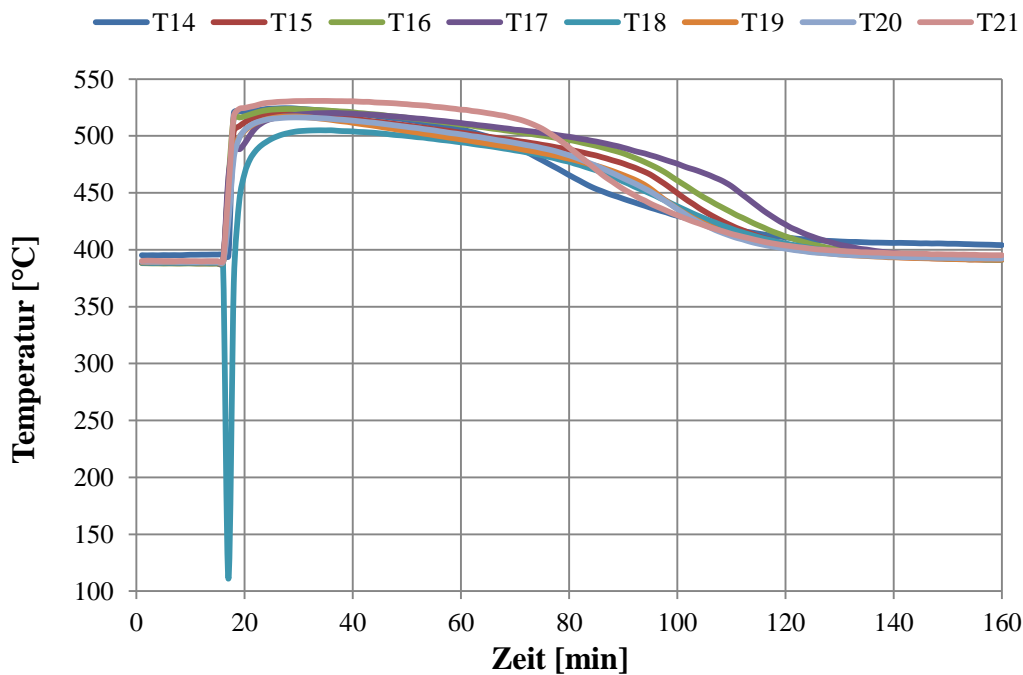


Abbildung 5-11: Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen

In *Abbildung 5-11* sind die Temperaturverläufe in den einzelnen Reaktorkanälen während der Hydratisierungsreaktion dargestellt. Anhand der Verläufe wird deutlich, dass die Reaktion in allen Kanälen zum gleichen Zeitpunkt beginnt und ein vergleichbares Temperaturniveau von $520 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird. Außerdem zeigen alle Temperaturverläufe einen ähnlichen Verlauf, lediglich Thermoelement T_{18} fällt nach Einleiten der Reaktion auf eine Temperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Dies spricht dafür, dass das Thermoelement in Kontakt mit dem eingeleiteten Wasserdampf steht. Es wird jedoch deutlich, dass die Reaktion in allen Kanälen zeitgleich

beginnt, was darauf schließen lässt, dass sich der Wasserdampf homogen in allen Kanälen verteilt.

Die maximal erreichte thermische Leistung während des Nennlastbetriebs wurde analog zur Darstellung in *Abschnitt 5.2.1.2* durchgeführt. Dabei ergibt sich eine Leistung von $2,45 \text{ kW}_{\text{th}}$. Da der Versuch im Vergleich zum Maximallastbetrieb mit einem halb so großen Luftvolumenstrom durchgeführt wird, wird auch nur etwa die Hälfte der thermischen Leistung erzielt.

5.3 Wärmetransformation

In *Abschnitt 2.4* wurde beschrieben, dass bei der thermochemischen Wärmespeicherung durch Veränderung von Druck und Temperatur eine Wärmetransformation möglich ist. Mit dem in diesem Abschnitt dargestellten Versuch soll gezeigt werden, dass die Wärmetransformation durch den Versuchsaufbau technisch realisiert werden kann.

Wie bei den Versuchen zuvor, wird der Reaktor zunächst vorgewärmt, bis stationäre Bedingungen vorliegen ($T_{\text{L, ein}} = 410 \text{ °C}$, $T_{\text{L, aus}} = 380 \text{ °C}$, $\dot{V} = 150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$) vor Versuchsbeginn wird der Reaktor evakuiert und auf einen Druck von 0,1 bar gebracht. Der Druckhalter wird durch das Thermostatbad auf 3 °C temperiert. Die Dehydratisierung wird initialisiert, indem die Lufteintrittstemperatur auf 470 °C angehoben wird.

Wie aus *Abbildung 5-12* deutlich wird, erreicht die Lufteintrittstemperatur nach 60 min ein Niveau von 470 °C und bleibt während der Dehydratisierung konstant. Die Luftaustrittstemperatur steigt im selben Zeitraum auf 435 °C an und erhöht sich danach im Laufe des Versuchs nur noch langsam um 10 K. Am Anstieg des Füllstandes kann abgelesen werden, dass die Reaktion nach etwa 45 min einsetzt und dann ein konstanter Dampfmassenstrom freigesetzt wird, der im Druckhalter kondensiert. Dabei steigt der Füllstand bis zur 180. Minute um 122 mm, was einem Volumen von etwa 0,6 Litern entspricht. Während der Dehydratisierung wird zwischen Ein- und Austrittstemperatur eine nahezu konstante Temperaturdifferenz von 25 - 35 K gehalten. Daraus wird deutlich, dass in das Speichermaterial ein konstanter Wärmestrom eingebracht wird und die Dehydratisierung auf einem gleichbleibenden Temperaturniveau durchgeführt werden kann. Durch die vergleichsweise niedrige Temperatur wird jedoch ein langsamerer Reaktionsumsatz erzielt, weshalb die vollständige Dehydratisierung des gesamten Materials deutlich längere Zeit in Anspruch nimmt. Rechnerisch würde sich für die vollständige Dehydratisierung mit einem Reaktionsumsatz von 90 % für die im Reaktor

befindliche Masse von 20,034 kg Calciumhydroxid eine Dauer von 14,6 h ergeben. Dies wurde im Rahmen des Versuches nicht verifiziert.

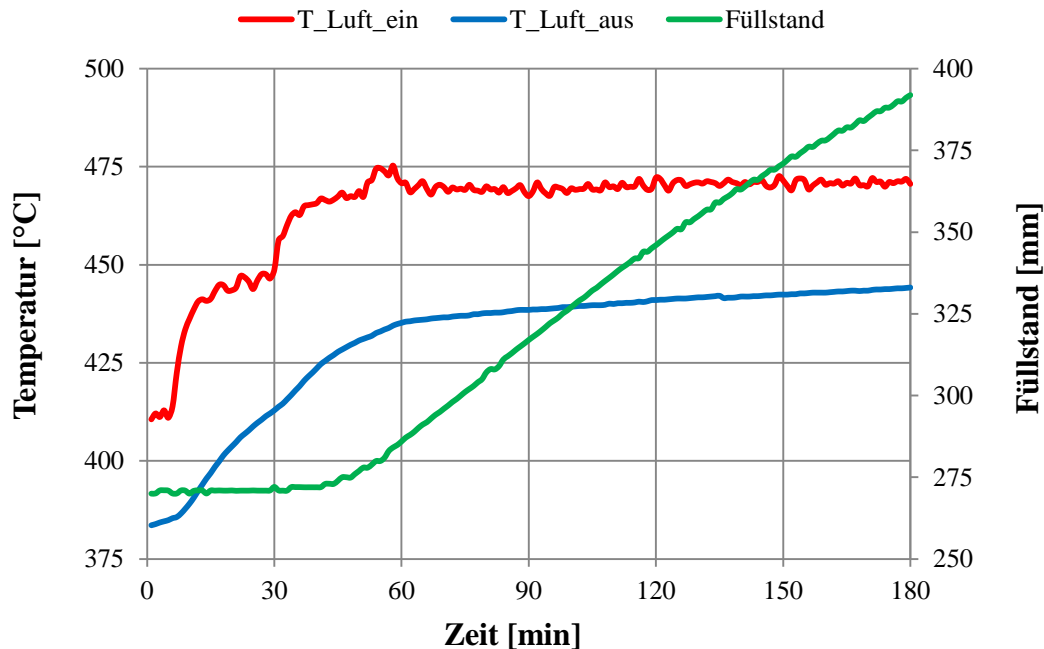


Abbildung 5-12: Ein-, Austrittstemperatur und Füllstand während Dehydratisierung zum Nachweis der Wärmetransformation

Von besonderer Bedeutung für die Dehydratisierung bei möglichst niedrigen Temperaturen ist zudem, welcher Wasserdampfpartialdruck während des Versuchs aufrecht gehalten werden kann, da von diesem die Gleichgewichtstemperatur abhängt. Der Wasserdampfpartialdruck und die Temperaturverläufe im Reaktionsbett sind in *Abbildung 5-13* dargestellt. Entsprechend der Erhöhung der Lufteintrittstemperatur, erwärmt sich das Bettmaterial zunächst von etwa 400 °C auf eine Temperatur von 440 °C. Nach Erreichen dieses Temperaturniveaus, steigt die Betttemperatur im Verlauf der Messung an allen Messstellen nur noch sehr langsam bis auf 460 °C. Dieser nahezu konstante Temperaturverlauf zeigt das Einsetzen und Ablaufen der Reaktion nach Überschreiten der Gleichgewichtstemperatur. Der Wasserdampfpartialdruck im Reaktor liegt zu Beginn der Reaktion nach etwa 40 Minuten bei ca. 0,14 bar und steigt im Laufe der Messung auf einen Wert von knapp unter 0,2 bar an. Dieser Druckbereich entspricht einer theoretischen Gleichgewichtstemperatur von 430 - 450 °C. Auch bei dieser langsamen Dehydratisierung, bei der im Vergleich zum Maximallastbetrieb eine deutlich geringere Wasserdampfmenge freigesetzt wird, reicht die Kondensationsleistung des Druckhalters scheinbar nicht aus, um ein konstantes Druckniveau während der Reaktion zu halten.

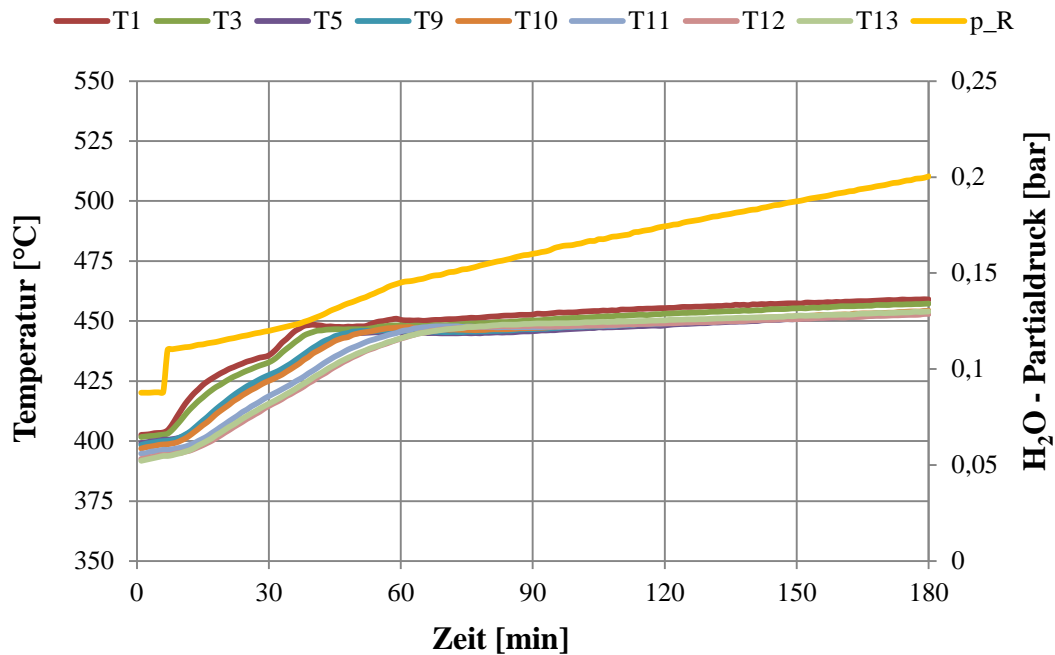


Abbildung 5-13: Temperaturverläufe im Reaktionsbett während des Nachweises der Wärmetransformation

Die Temperaturverläufe zeigen demnach anschaulich, dass nach etwa 30 - 60 min in der gesamten Schüttung die Gleichgewichtstemperatur überschritten wird und die Zerfallsreaktion einsetzt. Während der Reaktion ist lediglich ein geringer Temperaturanstieg im Reaktionsbett zu verzeichnen, was für den Nachweis der Wärmetransformation von besonderer Bedeutung ist, da es verdeutlicht, dass die Dehydratisierung bei einem niedrigen Wasserdampfpartialdruck von unter 0,2 bar und auf einem Temperaturniveau, nur geringfügig oberhalb der Gleichgewichtstemperatur, durchgeführt werden kann.

Zur Verdeutlichung zeigt *Abbildung 5-14* die beschriebene Wärmetransformation nochmals graphisch in der Arrhenius Darstellung. Ausgehend von der Gleichgewichtslage bei einem Wasserdampfpartialdruck von 0,14 bar (*Zustand 1*), wird die Systemtemperatur 20 K über die bei diesem Druck herrschende Gleichgewichtstemperatur von 450 °C erhöht (*Zustand 2*) um die Bildungsreaktion von Calciumoxid zu initialisieren.

Die Hydratisierungsreaktion wurde im Rahmen des Versuches zum Nennlastbetrieb bei einem Wasserdampfpartialdruck von 1,3 - 1,8 bar durchgeführt (siehe *Abschnitt 5.2.2.1*). *Zustand 3* stellt diese Gleichgewichtslage mit einer Gleichgewichtstemperatur von ca. 530 °C dar. Während der Hydratisierung wird die entstehende Reaktionswärme kontinuierlich über den Luftvolumenstrom in den Thermoblechen abgeführt, wobei der Luftstrom dabei eine maximale Temperatur von 480 °C erreicht (*Zustand 4*).

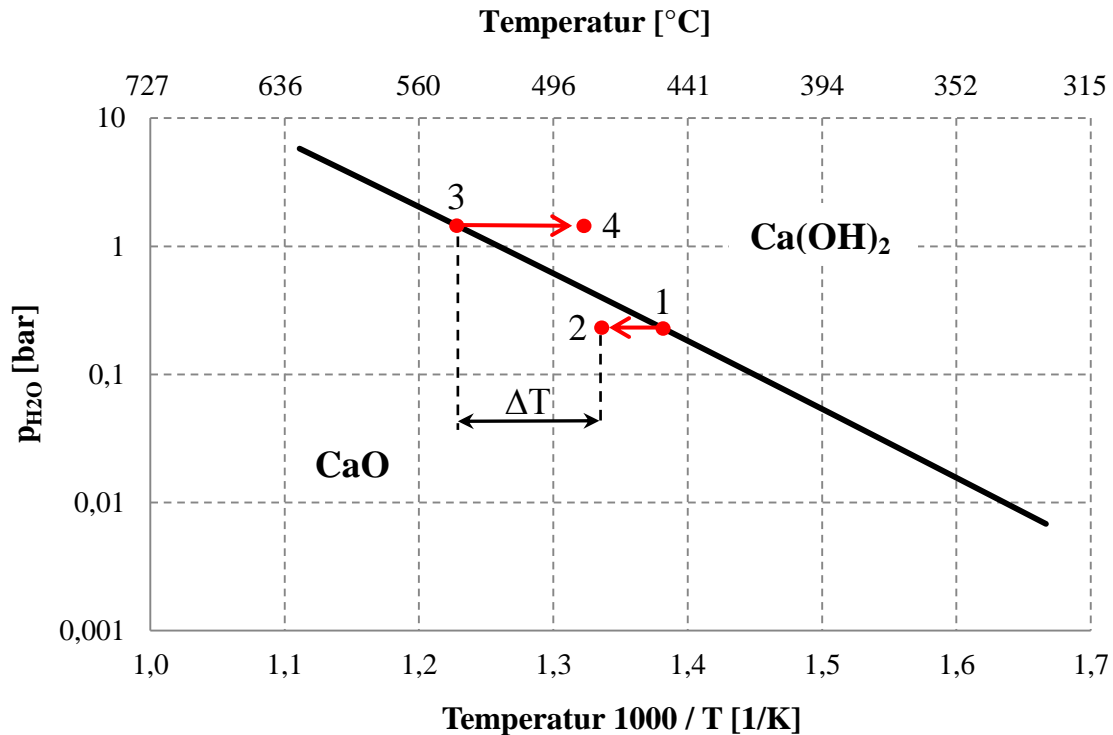


Abbildung 5-14: Graphische Darstellung der durchgeführten Wärmetransformation

Die in der Abbildung eingezeichnete Temperaturdifferenz ΔT verdeutlicht den auftretenden Temperaturunterschied zwischen der Dehydratisierung und der Hydratisierung. Mit dem durchgeführten Versuch konnte demnach eine Wärmetransformation mit einem Temperaturhub von 60 K realisiert werden. Durch ein weiteres Absenken des Wasserdampfpartialdrucks während der Dehydratisierung und einem höheren Partialdruck während der Hydratisierung kann die Temperaturdifferenz weiter erhöht werden. Die technische Realisierung dieser Versuche gilt es in weiteren Untersuchungen zu prüfen.

Wie zuvor beschrieben, würde die vollständige Dehydratisierung einen Zeitraum von 14 - 15 h in Anspruch nehmen. Um diese Zeitspanne zu verkürzen, wurde nach dem erfolgreichen Nachweis der Wärmetransformation die Lufteintrittstemperatur in zwei Schritten auf 600 °C erhöht. Den gesamten Verlauf der Dehydratisierung zeigt *Abbildung 5-15*. Dabei ist besonders auffällig, dass nach Erhöhung der Lufteintrittstemperatur, ein deutlich steilerer Anstieg des Füllstandes zu erkennen ist. Dies zeigt, dass die Zerfallsreaktion durch ein Anheben der Dehydratisierungstemperatur deutlich beschleunigt werden kann.

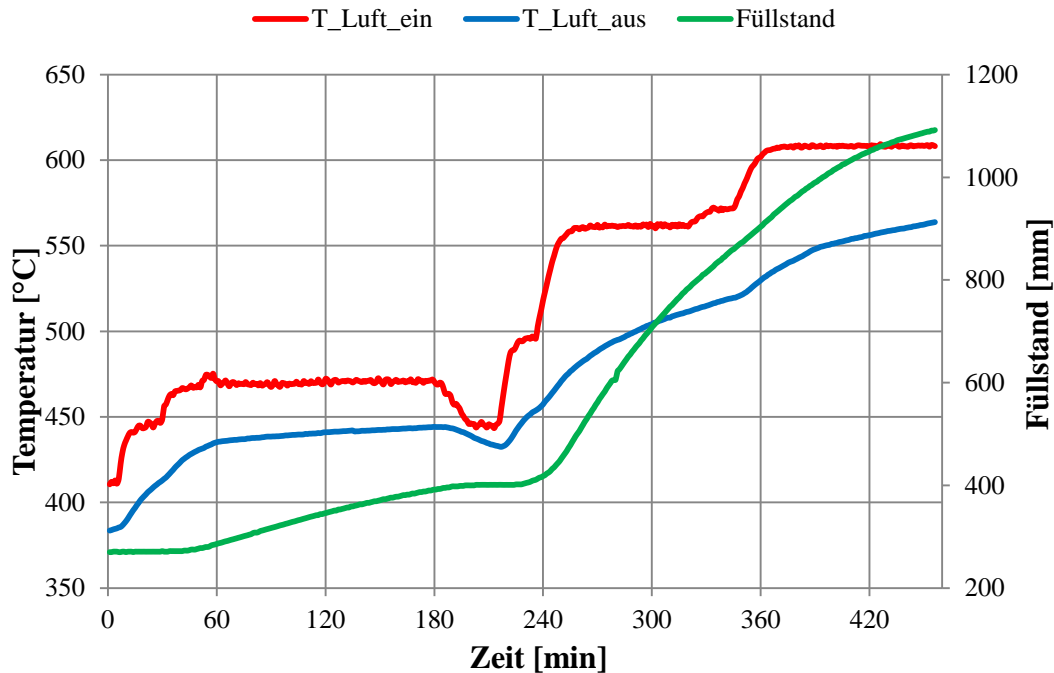


Abbildung 5-15: Vollständige Dehydratisierung im Rahmen des Nachweises der Wärmetransformation

Mit dem Versuch zur Durchführung der Wärmetransformation konnte gezeigt werden, dass die Dehydratisierung bei einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 0,15 bis 0,2 bar auf einem Temperaturniveau von etwa 450 °C möglich ist. Es wird jedoch auch deutlich, dass die Reaktion durch das geringere Temperaturniveau deutlich langsamer abläuft und die Dehydratisierung im Vergleich zum Maximallastbetrieb deshalb längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die anschließend durchgeführte Hydratisierungsreaktion (vgl. *Abschnitt 5.2.2.1*) verdeutlicht, dass eine Reaktionstemperatur von 530 °C erreicht wird. Dadurch kann gezeigt werden, dass bei der Wärmetransformation zwischen Lufteintrittstemperatur bei der Dehydratisierung und Entladungstemperatur bei der Hydratisierung ein Temperaturhub von 60 K erzielt.

5.4 Reaktionsumsatz und Vollständigkeit der Reaktion

Um die Vollständigkeit der Reaktion bewerten zu können, wird der Umsatz in Prozent herangezogen. Dieser setzt sich entsprechend *Gleichung (5-2)* aus dem Verhältnis von aufgenommener bzw. freigesetzter Wassermenge zur theoretisch maximal aufnehmbaren Wassermenge zusammen:

$$U [\%] = \frac{\text{Masse des } \frac{\text{aufgenommenen}}{\text{freigesetzten}} \text{ Wasserdampf}}{\text{max. aufnehmbare Wassermenge}} \quad (5-2)$$

Die theoretisch maximal aufnehmbare Wassermenge ergibt sich aus der Reaktionsgleichung. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Molmassen, werden aus 1 000 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 757,04 g CaO und 243,2 g H_2O gebildet (vgl. *Anhang A.5*). Das bedeutet, dass Calciumoxid bei der Hydratisierung 32,13 Gew.-% an Feuchtigkeit aufnehmen kann.

Schaube hat durch thermogravimetrische Messungen bei der Zerfallsreaktion einen Umsatz von maximal 90 % der theoretisch erwarteten Masse bestimmt. Dies führt sie auf Unreinheiten des Materials zurück (vgl. *Tabelle 2-5*), da Messungen mit hochreinem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hergestellt aus CaCO_3 , einen vollständigen Umsatz zeigten [39]. Laboruntersuchungen im direkt durchströmten Reaktor ergaben für die Zerfallsreaktion Umsätze von 83 bis 91 %, für die Bildungsreaktion etwas höhere Werte von 88 bis 93 %. Die geringfügig höhere Umsatzrate bei der Hydratisierung resultiert aus dem Fortschreiten der Zerfallsreaktion während der Speicherphase [46]. Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht mit hochreinem Calciumhydroxid durchgeführt werden, kann ebenfalls von einem verminderten Reaktionsumsatz ausgegangen werden.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes befindet sich im Reaktor eine Masse von 20,034 kg Calciumhydroxid. In Anlehnung an die Reaktionsgleichung, ergibt sich daraus eine theoretisch maximale Umsatzmenge von 4,8707 kg H_2O und 15,1632 kg CaO.

Reaktionsumsatz bei der Dehydratisierung:

Nachdem eine entsprechende Dichtigkeit des Systems hergestellt werden konnte, wurden zwei vollständige Dehydratisierungen durchgeführt. Davon wurde eine Dehydratisierung bei einem Luftvolumenstrom von $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ auf einem Temperaturniveau von 570°C durchgeführt (vgl. *Abschnitt 5.2.1.1*) und eine weitere in Stufen von $450 - 570^\circ\text{C}$ und dem gleichen Volumenstrom (vgl. *Abschnitt 5.3*).

Bei ersterer wird eine Füllstandsänderung von 839 mm erreicht, was einem Volumen von 4,174 l entspricht. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Dichte von $999,90 \text{ kg/m}^3$ (Wassertemperatur im Druckhalter liegt während des Versuchs bei 1°C), ergibt sich eine Masse von 4,1737 kg H_2O .

Die zweite Dehydratisierung diente dem Nachweis der Wärmetransformation und wurde deshalb in Stufen durchgeführt. Über die gesamte Messung lag die Änderung des Füllstands

bei 821 mm ($V = 4,085$ l). Hier liegt die Wassertemperatur im Druckhalter während des Versuchs bei $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, was einer Dichte des Wassers von $999,96\text{ kg/m}^3$ entspricht. Daraus ergibt sich eine Masse von $4,085$ kg.

Bezogen auf den theoretisch maximalen Reaktionsumsatz ergibt sich für die erstgenannte Dehydratisierung ein Umsatz von $83,86\%$, bei letzterer erreicht der Umsatz einen Wert von $85,69\%$.

Reaktionsumsatz bei der Hydratisierung:

Bei ausreichender Dichtigkeit des Systems wurde eine vollständige Hydratisierungsreaktion im Nennlastbetrieb durchgeführt (vgl. *Abschnitt 5.2.2*).

Während der Hydratisierung ist ein Volumen von $4,249$ l Wasser umgesetzt worden. Dies entspricht einer Änderung des Füllstands von 854 mm. Während der Hydratisierung liegt die Wassertemperatur im Druckhalter bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\rho_{\text{H}_2\text{O},120^{\circ}\text{C}} = 942,9\text{ kg/m}^3$). Daraus ergibt sich eine Masse von $4,006$ kg Wasser, die während der Hydratisierung mit dem Calciumoxid reagiert. Der Reaktionsumsatz liegt damit bei $82,24\%$.

Tabelle 5-1: Experimentell ermittelter Reaktionsumsatz

Betriebsweise	Reaktionsumsatz H_2O [kg]	theo. Reaktionsumsatz H_2O [kg]	Reaktionsumsatz [%]
Dehydratisierung bei	4,085	4,871	83,86
Maximallast ($150\text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$)	4,174	4,871	85,69
Hydratisierung bei	4,006	4,871	82,24
Nennlast ($75\text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$)			

Tabelle 5-1 fasst die experimentell ermittelten Reaktionsumsätze nochmals zusammen. Dabei liegen die Umsatzmengen mit $83,86\%$ und $85,59\%$ bei der Dehydratisierung in guter Näherung zu den von Schaubе bestimmten Werten ($83 - 91\%$) [39].

Für die Hydratisierungsreaktion gibt Schaubе einen Reaktionsumsatz von $88 - 93\%$ an. Mit einem Umsatz von $82,24\%$ wurde dieser Wert bei der durchgeführten Hydratisierung im Nennlastbetrieb nicht erreicht. Da jedoch lediglich eine Messung durchgeführt werden konnte, kann dieser Wert nicht als repräsentatives Ergebnis angesehen werden. In weiteren Versuchen gilt es den maximalen Reaktionsumsatz zu überprüfen.

5.5 Energiespeicherdichte

Bei den durchgeführten Versuchen zur Bestimmung der Energiespeicherdichte ist der Reaktor mit einer Masse von 20,034 kg Calciumhydroxid befüllt. Mit dem Reaktorvolumen von 45 Liter ergibt sich daraus eine Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ von $445,2 \text{ kg/m}^3$. Damit ergibt sich eine Porosität von $\varepsilon = 0,8$. Die Berechnung der theoretischen Energiespeicherdichte ist in *Abschnitt 2.4* erläutert. Entsprechend der dort dargestellten *Gleichung (2-5)*, ergibt sich eine theoretische Energiespeicherdichte von $174,25 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$.

Die experimentell bestimmte Energiespeicherdichte des Reaktionssystems wurde für die Hydratisierung bei Maximallast und bei Nennlast berechnet. Bei der Messung unter Maximallast wird bei der Reaktion eine Energiemenge von $5,362 \text{ kWh}_{\text{th}}$ freigesetzt. Im Nennlastbetrieb liegt die Energiemenge der Reaktion bei $3,467 \text{ kWh}_{\text{th}}$. Daraus ergibt sich für den Maximallastbetrieb eine Energiespeicherdichte von $119,16 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$ und beim Nennlastbetrieb liegt die erzielte Energiespeicherdichte bei $77,04 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$. Diese Werte stehen der theoretisch maximalen Energiespeicherdichte von $174,25 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$ gegenüber. *Tabelle 5-2* fasst die theoretisch und experimentell ermittelten Energiespeicherdichten nochmals zusammen.

Tabelle 5-2: theoretische und experimentelle Energiespeicherdichte des Reaktionssystems

Betriebsweise	experimentell ermittelte Energiemenge [kWh]	Energiespeicherdichte [kWh/m^3]
theoretisch ($\varepsilon = 0,8$)	-	174,25
Nennlast ($75 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$)	3,467	77,04
Maximallast ($150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$)	5,362	119,16

Dass die theoretische Energiespeicherdichte in den Versuchen nicht erreicht wird, ist auf unterschiedliche Gründe zurückzuführen. Zum einen kann eine unvollständige Dehydratisierung dazu führen, dass nicht das gesamte Calciumhydroxid zu Calciumoxid umgesetzt wird und somit eine geringere Masse Reaktionsmaterial für die anschließende Hydratisierung zur Verfügung steht. Ebenso resultiert aus einer unvollständigen Hydratisierung ein geringerer Energieumsatz. Des Weiteren kann die Speicherphase zwischen der Be- und Entladung dazu führen, dass Rückreaktionen auftreten, die die Energiespeicherdichte negativ beeinflussen. Außerdem kommt es während der Lagerphase des Kalks unweigerlich zu einer Umwandlung

des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu Calciumcarbonat (CaCO_3), indem H_2O abgegeben wird und das Material mit CO_2 aus der Umgebungsluft reagiert (vgl. *Abschnitt 2.5.1*). Calciumcarbonat reagiert erst ab einer Temperatur von $898\text{ }^\circ\text{C}$ zu Calciumoxid. Da diese Temperatur bei den Versuchen nicht erreicht wird, hat das Calciumcarbonat keinen Anteil an der Reaktion. Wie groß dieser Anteil am eingesetzten Speichermaterial ist, kann ohne entsprechende Untersuchungen jedoch nicht festgestellt werden. Letztlich ist eine exakte Bilanzierung der erzeugten Reaktionswärme nur schwer möglich, da die Wärmeverluste des Systems nicht bekannt sind und zudem die Thermoelemente, insbesondere zur Bestimmung der Luftaustrittstemperatur, aus technischen Gründen nicht direkt am Ausgang des Reaktors positioniert sind. Durch die auftretende Temperaturdifferenz zwischen gemessener Temperatur und realer Austrittstemperatur ergibt sich bei der Berechnung eine Differenz zwischen berechneter Energiemenge und tatsächlich erzeugter Reaktionswärme.

5.6 Bewertung und Diskussion der Ergebnisse

Im *Abschnitt 5.2.1.1* wurde die Dehydratisierung im Maximallastbetrieb bei einer Luft Eintrittstemperatur von $570\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Während des Versuchs wurde der Reaktor mit dem maximalen Luftvolumenstrom von $150\text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ durchströmt, wobei die vollständige Dehydratisierung mit diesen Parametern ein Zeitraum von etwa 400 Minuten in Anspruch genommen hat. Nach Ende des Versuchs wurde ein Reaktionsumsatz von $85,69\%$ bestimmt. Dieser korreliert mit den ermittelten Werten von Schaub, die im Laborreaktor einen maximalen Reaktionsumsatz von $83 - 91\%$ ermittelt hat [39].

Während der Dehydratisierung zeigt die Differenz zwischen Luft ein- und Luftaustrittstemperatur, dass ein kontinuierlicher Wärmeeintrag in das Bettmaterial erfolgt. Dabei wird aus dem asymptotischen Verlauf der Luftaustrittstemperatur deutlich, dass sich im Verlauf der Messung das Bettmaterial dem Temperaturniveau der Luft eintrittstemperatur annähert. Die stetige Erwärmung des Bettes wird durch die zusätzliche Aufzeichnung der Betttemperaturen bestätigt. In Verbindung mit dem gemessenen Wasserdampfpartialdruck und den Werten des Füllstandssensors, lässt sich zudem der Zeitpunkt des Reaktionsbeginns festlegen. Dieser erfolgt nach etwa 30 min ab einer Betttemperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$, was der Gleichgewichtstemperatur bei einem Wasserdampfpartialdruck von 0,2 bar entspricht.

Im Zuge der Erwärmung des Bettmaterials kommt es entlang der Strömungsrichtung zu einem sukzessiven Anstieg der Temperaturen über die Gleichgewichtstemperatur. Die Reak-

tionszone wandert vom vorderen Bereich des Reaktors zu den hinteren Bereichen. Aus diesem Grund wird im Bereich des Lufteintritts zuerst ein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht.

Während der Reaktion tritt jedoch ein kontinuierlicher Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks im Reaktor auf. Wie beschrieben, ist dieser Druckanstieg vermutlich auf eine zu geringe Kondensationsleistung des Druckhalters zurückzuführen, der zu einem kontinuierlichen Anstieg der Temperaturen im Reaktionsbett führt. Auf diese Weise kommt es zu einer stetigen Verschiebung der Gleichgewichtslage hin zu höheren Temperaturen und höheren Drücken. Der Wasserdampfpartialdruck liegt dabei stets in guter Näherung zur theoretisch berechneten Gleichgewichtslage des vorherrschenden Partialdrucks. Die Messungen bestätigen damit den theoretisch berechneten Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und den sich einstellenden Druckverhältnissen.

Abschnitt 5.3 beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse zum Nachweis der Wärmetransformation. Dabei wird gezielt der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur auf die Gleichgewichtslage genutzt, um die Reaktion bei niedrigen Druckverhältnissen und geringeren Temperaturen ablaufen zu lassen. Im Vergleich zur Dehydratisierung bei Maximallast wird hierbei die Lufteintrittstemperatur mit 470 °C nur 20 K über der Gleichgewichtstemperatur beim Wasserdampfpartialdruck von 0,2 bar gewählt ($T_{\text{eq, 0,2bar}} \approx 450 \text{ °C}$). Die Reaktion läuft dadurch während der gesamten Messung bei einer Temperatur zwischen 440 und 460 °C ab.

Aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zwischen Luft und Schüttung, tritt bei der Dehydratisierung ein deutlich geringerer Reaktionsumsatz pro Zeiteinheit als unter Maximallast auf. Trotzdem reicht die Kondensationsleistung des Druckhalters nicht aus, um den Partialdruck auf einem konstanten Druckniveau zu halten. Dieser steigt während der Messung von 0,14 bar auf 0,2 bar an. Der kontinuierlich ansteigende Füllstand im Druckhalter belegt dabei das Einsetzen der Reaktion, allerdings verlängert sich die Zeitspanne zur vollständigen Dehydratisierung aufgrund des geringeren Temperaturniveaus deutlich. Rechnerisch liegt diese bei 15 - 16 h, weshalb eine vollständige Messreihe unter diesen Bedingungen nicht durchgeführt werden konnte.

Bei der Entladung des Speichers werden zwei verschiedenen Betriebsweisen unterschieden: die Hydratisierung im Maximallastbetrieb bei einem Volumenstrom von $150 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ und die Hydratisierung im Nennlastbetrieb bei einem Volumenstrom von $75 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$.

Die in *Abschnitt 5.2.1.2* vorgestellte Hydratisierungsreaktion unter Maximallast hat gezeigt, dass das Speichermaterial eine sehr gute Reaktionskinetik aufweist. Wenige Sekunden nach Einleiten des Wasserdampfs in den Reaktor, tritt in allen Bereich des Bettes die Hydrati-

sierungsreaktion ein. Unmittelbar nach Beaufschlagung mit einem Wasserdampfpartialdruck von etwa 1,5 bar antwortet das gesamte Bett mit einer Reaktionstemperatur von 530 °C. Sogar an den vom Dampfeintritt am weitesten entfernten Temperaturmessstellen wird nach 40 Sekunden ein Temperaturhub von 125 K erreicht. Dieser Sachverhalt unterstreicht neben der guten Reaktionskinetik auch, dass der Stofftransport durch die Permeabilität der Schüttung nicht eingeschränkt wird. Der Wasserdampf gelangt in kurzer Zeit und ohne signifikanten Druckverlust bis in die gesamte Tiefe des Reaktionsbetts.

Während der Reaktion findet ein gleichmäßiger Reaktionsumsatz statt. Gegen Ende der Hydratisierung beginnt der Füllstand jedoch deutlich langsamer zu sinken, da in Folge des Umsatzes eine abnehmende Menge Calciumoxid für die Reaktion zur Verfügung steht. Durch den geringeren Reaktionsumsatz entsteht ebenfalls eine geringere Menge Reaktionswärme, was sich im Temperaturabfall gegen Ende des Versuches äußert. Im Reaktionsbett ist dabei eine sukzessive Abnahme der Temperaturen entlang der Strömungsrichtung zu erkennen, wobei die Temperatur im Eingangsbereich des Reaktors zuerst sinkt. Durch die große Temperaturdifferenz zwischen Luft und Schüttung im Eintrittsbereich wird von Anfang an ausreichend Reaktionswärme abgeführt und die Reaktion läuft ungehindert fort. In den dahinter liegenden Bereichen stellt sich zwar in Folge der Reaktion die Gleichgewichtstemperatur ein, der geringe Wärmeaustrag aus dem Bett limitiert jedoch den Reaktionsumsatz. Die zur Wärmeabfuhr nötige Temperaturdifferenz zwischen Luftstrom und Reaktionsbett liegt erst dann vor, wenn im vorderen Bereich des Reaktors die erzeugte Reaktionswärme geringer wird. Aus diesem Grund kommt es zu einer sukzessiven Abnahme der Temperaturen vom Lufteingangsbereich zu den hinteren Bereichen des Reaktors.

Bei Maximallast sollte das Reaktionssystem nach den Simulationen von Dieterich eine Leistung von 10 kW_{th} erreichen. Um diese Leistung zu erzielen, wurde von einem Temperaturhub von 200 K und einer Luftaustrittstemperatur von 480 °C ausgegangen [10]. Mit den bisher durchgeführten Versuchen konnte lediglich ein Temperaturhub von 85 K erreicht werden. Das entspricht einer Leistung von 4,56 kW_{th}. Um einen Temperaturhub von 200 K und die angestrebte Leistung von 10 kW_{th} zu erreichen, muss in weiterführenden Versuchen bei höheren Drücken hydratisiert und die Lufteintrittstemperatur abgesenkt werden.

Im Nennlastbetrieb wird durch die Halbierung des Luftvolumenstroms eine maximale Leistung 2,45 kW_{th} erreicht. Die maximale Luftaustrittstemperatur liegt dabei mit 485 °C auf dem gleichen Niveau wie im Maximallastbetrieb. Im Vergleich dazu wird diese jedoch erst nach 25 Minuten erreicht. Die Reaktion hält ein Temperaturniveau von über 480 °C für etwa

30 Minuten aufrecht und erst nach ca. 140 min ist die Reaktion soweit abgeklungen, dass die Luftaustrittstemperatur unterhalb der Lufteintrittstemperatur liegt.

Anhand des Reaktionsumsatzes kann eine Aussage über die Vollständigkeit der Reaktion getroffen werden. Der von Schaubе ermittelte Reaktionsumsatz [39] wurde in den Versuchen in guter Näherung erreicht. Bei den durchgeführten Dehydratisierungen konnte ein Umsatz von 83,9 % und 85,7 % erreicht werden. Bei der Hydratisierung tritt mit 82,2 % ein etwas geringerer Reaktionsumsatz als dem von Schaubе angegebenen auf.

Die in *Abschnitt 5.5* berechnete theoretische Energiespeicherdichte von etwa $175 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$ zeigt das Potential der Wärmespeicherung durch das $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystem. Real konnten Speicherdichten von $120 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$ im Maximallast- und $77 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$ im Nennlastbetrieb erreicht werden. Da die Schüttdichte mit $445 \text{ kg}/\text{m}^3$ eine relativ hohe Porosität aufweist ($\epsilon = 0,8$), ließe sich eine Erhöhung der Energiespeicherdichte zudem über eine Komprimierung des Bettes erreichen. Inwiefern die Permeabilität des Bettes dadurch beeinflusst wird, muss in weiteren Messungen untersucht werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde die Eignung der Versuchsanlage sowie des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystems zur thermochemischen Wärmespeicherung mit einer Leistung von $4,5 \text{ kW}_{\text{th}}$ unter Beweis gestellt.

Nachdem anfängliche technische Probleme, insbesondere die Undichtigkeit der Reaktionsgasseite, behoben wurden, zeigten die Anlagenkomponenten während der Versuche eine hohe Zuverlässigkeit und sehr gute Kontrollierbarkeit. Die Regelung der Parameter ließ dadurch eine geplante und reproduzierbare Versuchsdurchführung zu.

Die Versuche haben gezeigt, dass durch die endotherme Reaktion Wärmeenergie in das System eingebracht und durch die exotherme Rückreaktion wieder freigesetzt werden kann. Über diesen Funktionsnachweis hinaus, konnte der Speicher bei Maximal- und Nennlast betrieben werden, wobei Reaktionstemperaturen von $530 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurden. Die Messungen bestätigen zudem den erwarteten Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Wasserdampfpartialdruck. Die experimentell bestimmten Gleichgewichtstemperaturen lagen stets in sehr guter Näherung zu den theoretisch berechneten Gleichgewichtslagen des Reaktionssystems. Zusätzlich konnte dieser Zusammenhang gezielt zur Regelung des Speichers sowie zur Durchführung einer Wärmetransformation genutzt werden. So wurde gezeigt, dass das Speichermaterial auf unterschiedlichen Temperaturniveaus Be- und Entladen werden kann. Durch Absenken des Wasserdampfpartialdrucks auf $0,1 - 0,2 \text{ bar}$ wurde der Speicher bei $470 \text{ }^\circ\text{C}$ beladen und anschließend durch die Hydratisierungsreaktion bei einer Reaktionstemperatur von $530 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Wasserdampfpartialdruck von $1,5 \text{ bar}$ entladen.

Durch die Versuche zur Dehydratisierung wurde deutlich, dass eine Korrelation zwischen Reaktionstemperatur und Dehydratisierungszeit besteht. Eine hohe Reaktionstemperatur führt folglich zu einer Verkürzung der Dehydratisierungszeit. Unter Maximallast konnte eine vollständige Dehydratisierung in ca. 400 Minuten durchgeführt werden, wohingegen bei Temperaturen von etwa $450 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Dehydratisierungszeiten von bis zu 16 h gerechnet werden muss.

Die experimentell bestimmten Energiespeicherdichten liegen deutlich unter der theoretisch möglichen Speicherichte von 175 kWh/m^3 , was jedoch hauptsächlich auf die Wärmeverluste des Systems sowie dem Messfehler bei der Luftaustrittstemperatur zurückzuführen ist. Im Nennlastbetrieb erreichte das Reaktionssystem eine Energiespeicherichte von 77 kWh/m^3 . Eine deutlich höhere Energiespeicherichte wurde im Maximallastbetrieb mit knapp

120 kWh/m³ erzielt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Energiespeicherdichte bei den Versuchen aufgrund der oben genannten Einflüsse höhere Werte erreicht.

Die Ergebnisse unterstreichen das Potential der thermochemischen Wärmespeicherung mit dem Ca(OH)₂/CaO - Reaktionssystem. Die schnelle Reaktionskinetik und eine vollständige Zyklierbarkeit bei gleichbleibendem Reaktionsumsatz des Speichermaterials konnte auch im Technikumsmaßstab nachgewiesen werden. Sowohl die erzielten Energiespeicherdichten als auch die Reaktionstemperaturen und die Regelbarkeit des Speichers bestätigen die Eignung für den Einsatz in solarthermischen Kraftwerken und zeigen die signifikanten Vorteile des Systems gegenüber herkömmlichen Konzepten wie Flüssigsalz- und Betonwärmespeicher.

Literaturverzeichnis

- [1] Concentrating Solar Power for the Mediterranean Region (MED - CSP). Study Project prepared for the German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU) by German Aerospace Center (DLR). Stuttgart.
- [2] Thermochemische Speicher. BINE Informationsdienst (2001).
http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2001/Projekt-Info_02-2001/projekt_0201internetx.pdf, 25.08.2012.
- [3] World Energy Statistics. International Energy Agency (2011).
- [4] *Barin, I.* (Hg.): Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1995.
- [5] *Bauer, T., Steinmann, W.-D., Laing, D., Tamme, R.*: Thermal Energy Storage Materials and Systems. Stuttgart.
- [6] *Birnbaum, J., Eck, M., Fichtner, M., Hirsch, T., Lehmann, D., Zimmermann, G.*: A Direct Steam Generation Solar Power Plant With Integrated Thermal Storage. Journal of Solar Energy Engineering 132 (2010), S. 31014.
- [7] *Breidenbach, N., Bauer, T., Laing, D., Tamme, R.*: Assessment and Development of Molten Salt Storage and Heat Transfer Fluids for Solar Thermal Power Plants and Industrial Processes. World Engineers Convention Geneva (2011).
- [8] *Bronkhorst High - Tech B.V.*: EL - Flow. Digitale thermische Massendurchflussmesser und -regler für Gase. <http://www.wagner-msr.de/produkte-gase-universal.aspx>, 24.05.2012.
- [9] *Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie*: Solarthermische Kraftwerke. <http://www.renewables-made-in-germany.com/de/start/solarenergie/solarthermische-kraftwerke/allgemein.html>, 23.08.2012.
- [10] *Dieterich, M.*: Simulation und Dimensionierung eines thermochemischen Energiespeichers im Technikumsmaßstab. Das Reaktionssystem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hochtemperaturwärmespeicher. Diplomarbeit. Stuttgart 2012.
- [11] *Flottmann, D., Forst, D., Roßwag, H.*: Chemie für Ingenieure - Grundlagen und Praxisbeispiele: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2004.
- [12] *Gabrielli, R., Zamparelli, C.*: Optimal Design of a Molten Salt Thermal Storage Tank for Parabolic Trough Solar Power Plants. Journal of Solar Energy Engineering (2009).
- [13] *Geyer, M., Pitz-Paal R., Laing D.*: Solarthermische Kraftwerke - Technologie und Perspektiven. Parabolrinnensysteme, Solarturmsysteme, Dish - Stirling - Systeme.
- [14] *Halstead, P. E., Moore, A. E.*: The Thermal Dissociation of Calcium Hydroxide. Journal of The Chemical Society 1957, S. 3873–3875.

- [15] *HeidelbergCement AG*: Datenblatt iP500 Weißkalkhydrat CL90-S DIN EN 459:2002 (2008).
- [16] *Herrmann, U., Kearney, D. W.*: Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. *Journal of Solar Energy Engineering* 124 (2002), S. 145–152.
- [17] *Herrmann, U., Kelly, B., Price, H.*: Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy* (2004), S. 883–893.
- [18] *Jähnig, D., Hauser, R., Wagner, W.*: Solares Heizen mit einem Sorptionsspeicher in einem Einfamilienhaus. Erste Betriebserfahrungen mit einer Pilotanlage. AEE-Institut für Nachhaltige Technologien.
- [19] *Kearney, D., Herrmann, U., Nava, P., Kelly, B., Mahoney, R., Pacheco, J., Cable, R., Potrovitza, N., Blake, D., Price, H.*: Assessment of a Molten Salt Heat Transfer Fluid in a Parabolic Trough Solar Field. *Journal of Solar Energy Engineering* 125 (2003), S. 170–176.
- [20] *Kearney, D., Kelly, B., Herrmann, U., Cable, R., Pacheco, J., Mahoney, R., Price, H., Blake, D., Nava, P., Potrovitza, N.*: Engineering aspects of a molten salt heat transfer-fluid in a trough solar field. *Energy* 29 (2004), S. 861–870.
- [21] *Kerskes, H., Bertsch, F., Mette, B., Wörner, A., Schaub, F.*: Thermochemische Energiespeicher. *Thermochemical Energy Storage. Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), S. 2014–2026.
- [22] *Kost, C., Schlegel, T., Thomsen, J., Nold, S., Mayer, J.*: Studie Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE (2012).
- [23] *L'vov, B., Ugolkov, V.*: Kinetics and mechanism of free-surface decomposition of Group IIA and IIB hydroxides analyzed thermogravimetrically by the third-law method. *Thermochimica Acta* 413 (2004), S. 7–15.
- [24] *Laing, D., Bahl, C., Bauer, T., Fiß, M., Breidenbach, N., Hempel, M.*: High Temperature Solid-Media Thermal Energy Storage for Solar Thermal Power Plants. *Proceedings of the IEEE*, Vol. 100, No. 2 (2012).
- [25] *Laing, D., Bahl, C., Bauer, T., Lehmann, D., Steinmann, W.-D.*: Thermal Energy Storage for Direct Steam Generation. *Solar Energy* (2011), S. 627–633.
- [26] *Laing, D., Bauer, T., Lehmann, D., Bahl, C.*: Development of a Thermal Energy Storage System for Parabolic Trough Power Plants with Direct Steam Generation. *Journal of Solar Energy Engineering* (2010), S. 021011-1 - 021011-8.
- [27] *Laing, D., Lehmann, D., Fiß, M., Bahl, C.*: Test Results of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. *Journal of Solar Energy Engineering* 131 (2009), S. 41007.
- [28] *Laing, D., Steinmann, W.-D., Viebahn, P., Gräter, F., Bahl, C.*: Economic Analysis and Life Cycle Assessment of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. *Journal of Solar Energy Engineering* (2010), S. 041013-1 - 041013-6.

- [29] Lovegrove, K., Luzzi, A., Soldiani, I., Kreetz, H.: Developing Ammonia Based Thermochemical Energy Storage for Dish Power Plants. *Solar Energy* (2004), S. 331–337.
- [30] Malcolm, W. C.: NIST - JANAF Thermochemical Tables 1998.
- [31] Mertins, M.: Technische und Wirtschaftliche Analyse von Horizontalen Fresnel - Kollektoren. Dissertation 2009.
- [32] Michels, M., Pitz-Paal, R.: Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants. *Solar Energy* 81 (2007), S. 829–837.
- [33] Müller-Steinhagen, H., Trieb F.: Concentrating Solar Power. A Review of the Technology. *Quarterly of the Royal Academy of Engineering Ingenia* 18 February / March (2004), S. 43–50.
- [34] National Renewable Energy Laboratory: Concentrating Solar Power Projects. http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/power_tower.cfm, 07.08.2012.
- [35] Pitz-Paal, R., Platzer W.: Solarthermische Kraftwerke - Europäische Potenziale kostengünstig erschließen.
- [36] Price, H., Lüpfer E., Kearney D., Zarza E., Cohen G., Gee R., Mahoney R.: Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology. *Journal of Solar Energy Engineering* 2002, S. 109–125.
- [37] Riedel, E., Janiak, C.: Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG 2011.
- [38] Samms, J. A. C., Evans, B. E.: Thermal Dissociation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at Elevated Pressures. *Journal of Applied Chemistry* 1968, S. 5–8.
- [39] Schaube, F.: Untersuchungen zur Nutzung des $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Reaktionssystems für die thermochemische Wärmespeicherung. Dissertation (eingereicht). Stuttgart 2012.
- [40] Schaube, F., Wörner, A., Tamme, R.: High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas - Solid Reactions. *Journal of Solar Energy Engineering* (2011), S. 031006-1 - 031006-7.
- [41] Schiele, E., Berens, L.: Kalk: Herstellung - Eigenschaften - Verwendung: Verlag Stahleisen 1972.
- [42] Schmidt, P.: On the Design of a Reactor for High Temperature Heat Storage by Means of Reversible Chemical Reactions. Master of Science Thesis. Stockholm 2011.
- [43] *Solar Millennium*: The Parabolic Trough Power Plants Andasol 1 to 3. The largest Solar Power Plants in the World. <http://www.solarmillennium.de/english/downloads/index.html> (2008).
- [44] Tamme, R.: Speichertechnologien für erneuerbare Energien - Voraussetzung für eine nachhaltige Energieversorgung. *FVS Themen* (2006), S. 82–90.
- [45] United Nations - Department of Economic and Social Affairs: World Population Prospects, the 2010 Revision. <http://esa.un.org/wpp/Excel-Data/population.htm>, 10.05.2012.

-
- [46] Wörner, A., Schaub, F., Kohzer, A., Tamme, R., Müller-Steinhagen, H.: Zwischenbericht 1/2010 CWS - Verbundvorhaben "Chemische Wärmespeicherung mittels reversibler Feststoff - Gasreaktion". Berichtszeitraum 01.01.2010 bis 30.06.2010. Stuttgart (2010).
- [47] Zarza, E., Valenzuela L., León J., Hennecke K., Eck M., Weyers H.-D., Eickhoff M.: Direct Steam Generation in Parabolic Troughs: Final Results and Conclusions of the DISS Project. *Energy* (2004), S. 635–644.
- [48] Züblin AG und DLR entwickeln Energiespeicher für Solarkraftwerke.
http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-80/7422_read-13498/, 27.08.2012

A Anhang

A.1. Technischer Kalkkreislauf

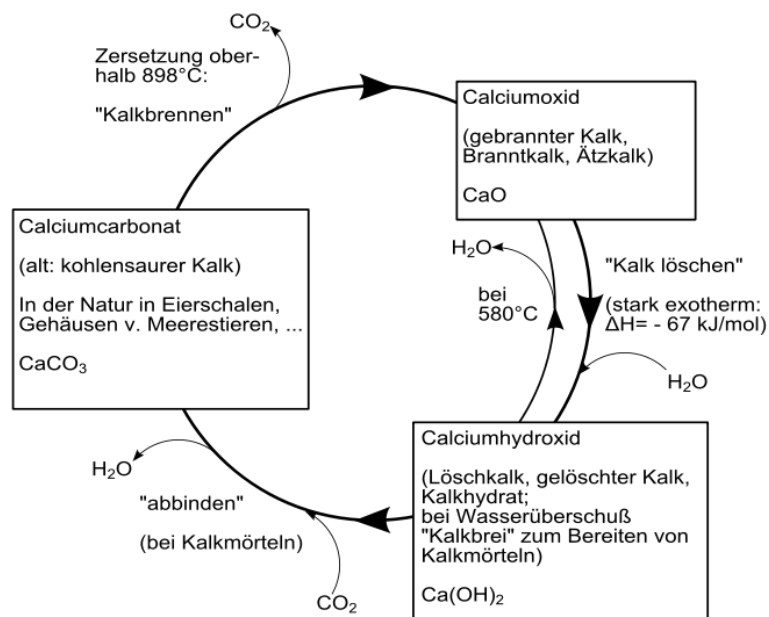


Abbildung A-1: Schematische Darstellung des technischen Kalkkreislaufs

A.2. Berechnung der Standardreaktionsenthalpie des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Systems

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen erfolgt entsprechend *Gleichung (A-1)* nach dem Satz von Hess. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie sind die Standardbildungsenthalpien in *Tabelle A-1* angegeben.

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) \quad (\text{A-1})$$

$$\Delta H_R = \left[-986,090 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[\left(-634,900 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \left(-241,830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] \quad (\text{A-2})$$

$$\Delta H_R = -109,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{A-3})$$

A.3. Berechnung der theoretischen Gleichgewichtslage

Die Werte zur Berechnung der theoretischen Gleichgewichtslagen sind in *Tabelle A-1* und *Tabelle 2-1* angegeben. Die Berechnung der Gleichgewichtslagen des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystems erfolgt auf Basis der in Abschnitt 2.5.4 vorgestellten Gleichungen. Die Ergebnisse sind in *Tabelle A-3* zusammengefasst.

Tabelle A-1: Bildungsenthalpie im relevanten Temperaturbereich

	Ca(OH)₂	CaO	H₂O_(g)
T [K]	ΔH [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
298,15	-986,090	-634,900	-241,830
300	-985,939	-635,028	-241,767
400	-976,552	-630,553	-238,378
500	-966,415	-625,757	-234,905
600	-955,840	-620,778	-231,329
700	-944,926	-615,675	-227,639
800	-933,713	-610,478	-223,827
900	-922,234	-605,204	-219,891
1 000	-910,529	-599,864	-215,828

Tabelle A-2: Bildungsentropie im relevanten Temperaturbereich

	Ca(OH)₂	CaO	H₂O_(g)
T [K]	ΔS [J/mol K]	ΔS [J/mol K]	ΔS [J/mol K]
298,15	83,36	36,91	187,81
300	83,90	38,45	189,04
400	110,83	51,29	198,79
500	133,43	61,99	206,53
600	152,70	71,06	213,05
700	169,52	78,93	218,74
800	184,49	85,86	223,83
900	198,01	92,07	228,46
1 000	210,34	97,70	232,74

Tabelle A-3: Berechnete Gleichgewichtslagen des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystems

T [K]	ΔH_R [kJ/mol]	ΔS [J/mol K]	ΔG_R [kJ/mol]	$\ln(K)$	$p_{\text{H}_2\text{O}}$
298,15	-109,360	-141,36	-67,21	27,115	$1,67 \cdot 10^{-12}$
300	-109,144	-143,59	-66,07	26,487	$3,14 \cdot 10^{-12}$
400	-107,621	-139,25	-51,92	15,612	$1,66 \cdot 10^{-07}$
500	-105,753	-135,09	-38,21	9,191	0,000102
600	-103,733	-131,41	-24,89	4,989	0,00681
700	-101,612	-128,14	-11,91	2,047	0,12915
710	-101,401	-127,849	-10,63	1,800	0,16522
720	-101,180	-127,554	-9,34	1,560	0,21005
730	-100,960	-127,260	-8,06	1,328	0,26503
740	-100,739	-126,966	-6,78	1,103	0,33198
750	-100,519	-126,672	-5,51	0,884	0,41297
760	-100,298	-126,378	-4,25	0,673	0,5103
770	-100,078	-126,083	-2,99	0,468	0,62653
780	-99,857	-125,789	-1,74	0,269	0,76451
790	-99,637	-125,495	-0,50	0,075	0,92735
800	-99,408	-125,20	0,75	-0,113	1,11984
825	-98,846	-124,51	3,87	-0,565	1,759
850	-98,280	-123,83	6,98	-0,987	2,684
875	-97,711	-123,17	10,07	-1,384	3,990
900	-97,139	-122,53	13,14	-1,756	5,78749
1 000	-94,837	-120,10	25,27	-3,039	20,8857

A.4. Berechnung der Energiespeicherdichte des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Systems

Die Energiespeicherdichte lässt sich gemäß *Gleichung (A-4)* berechnen.

$$C = \Delta H_R \cdot \frac{\rho \cdot (1 - \epsilon)}{M} \quad (\text{A-4})$$

Die Werte zur Berechnung der Energiespeicherdichte und die theoretische Energiespeicherdichte des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystems sind in *Tabelle A-4* zusammengefasst.

Tabelle A-4: Theoretische Energiespeicherdichte des $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ - Reaktionssystems

	Ca(OH)_2
Reaktionsenthalpie ΔH_R [kJ/mol]	104,4
Dichte ρ [kg/m ³]	2240
Molare Masse [g/mol]	74,093
Porosität ε	0,5 0,7
Energiespeicherdichte [kWh/m ³]	438 263

A.5. Theoretische maximale Feuchtigkeitsaufnahme

Berechnung des theoretischen Reaktionsumsatzes von 1 kg Calciumhydroxid:

$$\frac{1 \text{ kg } \text{Ca(OH)}_2}{74,093 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 13,5 \text{ mol}$$

$$13,5 \text{ mol} \cdot 18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 243,2 \text{ g } (\text{H}_2\text{O})$$

$$13,5 \text{ mol} \cdot 56,077 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 757,04 \text{ g } (\text{CaO})$$

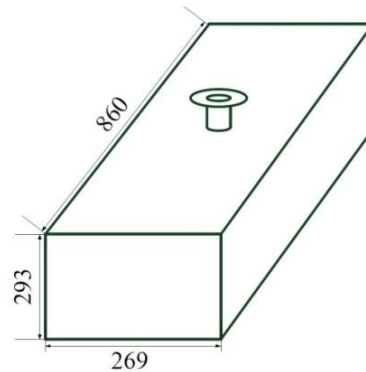
Tabelle A-5: Molare Masse der Reaktanden

Material	Molare Masse [g/mol]
Ca(OH)_2	74,093
CaO	56,077
H_2O	18,015

Bei der vollständigen Dehydratisierung von 1 kg Calciumhydroxid, werden theoretisch 0,2432 kg Wasser und 0,75704 kg Calciumoxid umgesetzt.

A.6. Factsheet Versuchsreaktor

Geometrie:



Material:	1.4404 - X2CrNiMo 17-12-2	
Gewicht:	145 kg	
Volumen Reaktor:	45 l	
zul. max. Temperatur:	600 °C	
zul. max. Druck:	Mantelseite:	1,5 bar
	Thermoblech-Seite:	5,0 bar
Thermoblechabmessungen:	1,5 x 250 x 850 mm ³ (10 Stück)	
	4,25 m ² wärmeübertragende Fläche	
Betriebsweise:	modular (50 % und 100 % Leistung)	
	indirektes Übertragungskonzept, Kreuzstromführung	
Betriebsparameter	$\dot{V} = 8 - 80 \text{ Nm}^3/\text{h}$	
Luftseite:	T = 10 - 650 °C	
	p = 0 - 5 bar	
Betriebsparameter	T = 7 - 112 °C	
Reaktionsseite (H₂O):	p = 0,1 - 1,5 bar	
Reaktionssystem:	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + 104,4 \text{ kJ/mol}$	
	T _{Reaktion} ≈ 410 - 550 °C	
	p _{Reaktion} = 0,1 - 1,5 bar	
	$\rho_{\text{Schütt}} = 1120 \text{ kg/m}^3$	$\rho_{\text{Schütt}} = 479 \text{ kg/m}^3$
	$\epsilon = 0,5$	$\epsilon \approx 0,8$
Masse Speichermaterial:	50,4 kg	21,5 kg
theor. Energiespeicherdichte:	438 kWh/m ³	187 kWh/m ³
Speicherkapazität:	19,7 kWh	8,4 kWh

A.7. Anteil der fühlbaren Wärme von Reaktor und Speichermaterials

Tabelle A-6: Anteil fühlbarer Wärme des Wärmespeichers

Temperatur- differenz [K]	Fühlbare Wärme Reaktor [kWh]	Fühlbare Wärme Speichermaterial [kWh]		Anteil fühlbarer Wärme [%]	
		$\varepsilon = 0,5$	$\varepsilon = 0,8$	$\varepsilon = 0,5$ (8,4 kWh)	$\varepsilon = 0,8$ (19,7 kWh)
	145 kg				
100	2	1,9	0,8	20	33
150	3	2,8	1,2	30	50
200	4	3,8	1,6	40	67

A.8. Füllstand Druckhalter

Der Sensor zur Bestimmung des Füllstandes im Druckhalter gibt die Höhe des Füllstandes in Prozent und in Millimeter an. Um aus diesen Werten auf das Füllstandvolumen im Druckhalter schließen zu können, muss zuerst die Relation dieser Werte zum Füllvolumen bekannt sein. Dazu wird in den Druckhalter eine definierte Menge Wasser eingefüllt und die dazugehörige Füllstandshöhe bestimmt. Bei der Messung werden zunächst 2 l Wasser in den Druckhalter eingefüllt, bis der Sensor ein Signal ausgibt. Die Füllstandshöhe wird danach alle 200 ml, später alle 1000 ml bestimmt (siehe. *Tabelle A-7*).

Tabelle A-7: Bestimmung des Füllstandvolumens im Druckhalter

Füllvolumen Druckhalter [l]	Füllhöhe Druckhalter [mm]	Differenz Füllhöhe [mm]	Füllhöhe normiert auf 1l Füllvolumen
2,0	110,70	-	-
2,2	152,89	42,19	210,95
2,4	191,85	38,96	194,80
2,6	230,90	39,05	195,25
2,8	268,80	37,90	189,50
3,0	306,80	38,00	190,00

4,0	506,70	199,90	199,90
5,0	712,60	205,90	205,90
6,0	934,60	222,00	222,00

Um von der Füllhöhe im Druckhalter auf das Füllvolumen schließen zu können, wird das arithmetische Mittel aus den auf ein Liter Füllvolumen normierten Füllhöhen gebildet. Die Wassertemperatur beträgt bei den Messungen 20 °.

$$h = \sum_{i=1}^n \frac{\text{normierte Füllhöhe}}{\text{Anzahl der Messschritte}} = \frac{1608,3 \text{ mm}}{8} = 201 \text{ mm} \quad (\text{A-5})$$

Demnach entspricht eine Änderung des Füllstandes im Druckhalter von 201 mm einer Volumenzu- bzw. -abnahme von 1 Liter.